

# Mikrostrukturänderungen durch hohe elektrische Stromdichten in Eisen-Kohlenstoff-Dünnschichten

Microstructural changes in iron-carbon thin films due to high electric current  
densities

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

'Doctor rerum naturalium'

der Georg-August-Universität

im Promotionsstudiengang Physik

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

**Thomas Brede**

aus Hilden

Göttingen, 2021

### Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Reiner Kirchheim  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Cynthia A. Volkert, PhD  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

PD Dr.-Ing. Helmut Klein  
Kristallographisch-mineralogisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

### Mitglieder der Prüfungskommission:

Referentin: Prof. Cynthia A. Volkert  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen  
Koreferent: Prof. Dr. Reiner Kirchheim  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

### Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

PD Dr.-Ing. Helmut Klein  
Kristallographisch-mineralogisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans Hofsäss  
II. Physikalischen Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Michael Seibt  
IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Astrid Pundt  
Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde, Karlsruher Institut für Technologie

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2021



# Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungen und Symbole . . . . .	V
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund und Literaturüberblick</b>	<b>7</b>
2.1. Das Eisen-Kohlenstoff-System . . . . .	7
2.2. Mikrostrukturentwicklung in dünnen Schichten . . . . .	9
2.2.1. Aufwachsen der Schicht . . . . .	9
2.2.2. Kornwachstum . . . . .	10
2.2.3. Sekundäres Kornwachstum . . . . .	13
2.2.4. Rekristallisation . . . . .	13
2.3. Segregation . . . . .	13
2.3.1. Veränderung der Gleichgewichtskorngröße mit der Löslichkeit . . . . .	14
2.4. Diffusion von C in Fe . . . . .	15
2.4.1. Korngrenzdiffusion und der Einfluss der Segregation . . . . .	15
2.5. Elektromigration . . . . .	16
2.5.1. Elektromigration von Eisen . . . . .	18
2.5.2. Einfluss von Fremdatomen . . . . .	18
2.5.3. Elektromigration von C in Fe . . . . .	19
2.5.4. Bewegung von Ausscheidungen . . . . .	20
2.6. Weitere Materialparameter . . . . .	21
2.6.1. Temperaturabhängige Materialparameter . . . . .	21
2.6.1.1. Einfluss von Kohlenstoff auf den elektrischen Widerstand von Eisen . . . . .	22
2.6.2. Elastische Konstanten . . . . .	23
<b>3. Methoden</b>	<b>25</b>
3.1. Probenherstellung . . . . .	25
3.2. Charakterisierungsmethoden . . . . .	26
3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	26
3.2.1.1. Mikrostrukturanalyse . . . . .	27
3.2.1.2. EDX . . . . .	28
3.2.1.3. EBSD . . . . .	30
3.2.2. Röntgendiffraktometrie . . . . .	30
3.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	32
3.3. Elektromigrationsexperimente . . . . .	32
3.4. In-Situ-Heizhalter . . . . .	34
3.5. Finite-Elemente Simulation . . . . .	34

<b>4. Charakterisierung des Schichtsystems</b>	<b>37</b>
4.1. Mikrostruktur . . . . .	37
4.1.1. Mikrostrukturevolution durch Temperaturbehandlung . . . . .	39
4.2. Zusammenhang zwischen Korngröße, Temperatur und Kohlenstoffgehalt . . . . .	43
4.3. Beitrag der Carbide zum Gesamtkohlenstoffgehalt . . . . .	46
4.4. Textur und Gitterkonstanten . . . . .	48
4.5. Thermische Spannungen und induzierte Gitterverzerrungen . . . . .	52
4.6. Zusammenfassung . . . . .	55
<b>5. Elektromigrationsexperimente</b>	<b>57</b>
5.1. Probenübersicht . . . . .	57
5.2. Stromdichtenverteilung in der Probengeometrie . . . . .	57
5.3. Finite-Elemente-Simulation der Temperaturverteilungen . . . . .	60
5.4. Elektrische Widerstandsmessungen über die Proben . . . . .	61
5.4.1. Verlauf beim Aufheizen des Experiments . . . . .	61
5.4.2. Verhalten beim Leiterbahnversagen . . . . .	63
5.4.3. Widerstandsentwicklung im Elektromigrationsexperiment . . . . .	64
5.5. Kohlenstoffbewegung . . . . .	65
5.5.1. Zeitabhängigkeit . . . . .	65
5.5.2. Stromdichtenabhängigkeit . . . . .	67
5.5.3. Temperaturabhängigkeit . . . . .	68
5.6. Mikrostrukturentwicklung . . . . .	69
5.6.1. Bei hohen Stromdichten und/oder hohen Temperaturen . . . . .	69
5.6.1.1. Zeitabhängigkeiten . . . . .	70
5.6.1.2. Mikrostrukturentwicklung innerhalb abnormal gewachsener Strukturen mit der Zeit . . . . .	74
5.6.1.3. Temperaturabhängigkeiten . . . . .	76
5.6.1.4. Einfluss der Stromdichte . . . . .	76
5.6.1.5. Einfluss der Kohlenstoffkonzentration . . . . .	78
5.6.1.6. Änderungen am Übergang zu Kontaktpads . . . . .	80
5.6.1.7. Umkehr der Stromrichtung . . . . .	82
5.6.1.8. Blockierende Körner . . . . .	83
5.6.2. Veränderungen in Proben ohne Ausbildung großer Strukturen . . . . .	85
5.7. Textur großer Körner . . . . .	86
5.7.1. Entstehung der Texturen . . . . .	88
5.8. Fe-Migration . . . . .	89
5.9. Langzeitmessungen . . . . .	90
5.10. Zerstörte Leiterbahnen . . . . .	93
5.11. Zusammenfassung der wichtigsten Beobachtungen . . . . .	95
<b>6. Eisendünnschichten in starken magnetischen Feldern</b>	<b>97</b>
6.1. Mikrostrukturentwicklung . . . . .	98
6.1.1. Abnormales Kornwachstum . . . . .	99
6.2. Textur . . . . .	101
6.2.1. Global . . . . .	101

6.2.2. Lokal bei abnormal gewachsenen Körnern . . . . .	101
6.3. Zusammenfassung . . . . .	105
<b>7. Diskussion</b>	<b>107</b>
7.1. Messbare Kohlenstoffkontamination durch Messungen . . . . .	107
7.2. Fe-Emig-Pfade und Ausbildung der Artefakte in der Langzeitmessung . . . . .	108
7.3. Prämissen für die folgenden Überlegungen und Modellentwicklung . . . . .	110
7.4. Divergenzen im C-Fluss . . . . .	111
7.4.1. Einfluss der Probengeometrie . . . . .	111
7.4.2. Pfad der C-Elektromigration . . . . .	113
7.4.3. Ausscheidungen . . . . .	114
7.4.4. Richtung einer Korngrenze . . . . .	115
7.4.5. Tripelpunkte . . . . .	116
7.5. Berechnung der effektiven Ladung aus den Ergebnissen . . . . .	117
7.6. Aufenthaltsort des überschüssigen Kohlenstoffs . . . . .	119
7.6.1. Nanocarbide . . . . .	121
7.6.2. Korngrenzen . . . . .	122
7.7. Modell der Tandemkörner . . . . .	123
7.8. Schwellenwerte . . . . .	126
7.8.1. Charakteristische Zeit . . . . .	130
7.9. Abschätzung der theoretischen Verarmungszeit und bewegten C-Menge . . . . .	131
7.9.1. Prämissen und Vorgehen . . . . .	132
7.9.2. Ergebnisse der Abschätzung . . . . .	134
7.9.3. Schlussfolgerungen aus der Abschätzung . . . . .	136
7.9.3.1. Geschwindigkeit der Migration . . . . .	136
7.9.3.2. Verfügbarkeit des Kohlenstoffs . . . . .	138
7.9.4. Fazit . . . . .	139
7.10. Kohlenstoffverlust bei erhöhten Temperaturen . . . . .	140
7.11. Korrelation zwischen Fe- und C-Migration . . . . .	144
7.12. Isotropes Kornwachstum nahe des Pluspols . . . . .	146
7.13. Ursprung der Textur in den Tandemkörnern . . . . .	151
7.13.1. Thermisch induzierte mechanische Spannungen . . . . .	152
7.13.2. Magnetismus . . . . .	153
7.13.3. Fazit . . . . .	155
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>A. Zusätzliche Rechnungen und Hilfsmittel</b>	<b>163</b>
A.1. Eulerwinkel, Millersche Indizes und Rotationen . . . . .	163
A.2. Berechnung richtungsabhängiger mechanischer Konstanten . . . . .	164
A.3. Thermodynamische Herleitung der Segregationsgleichungen . . . . .	166
<b>B. Zusätzliche Abbildungen und Tabellen</b>	<b>169</b>
B.1. Geometrie des Messchips . . . . .	169
B.2. Zusätzliche Mikrographien . . . . .	170

B.3. Zusätzliche inverse Polfiguren . . . . .	171
B.4. EBSD-Messungen am Übergang von Leiterbahn zu Kontaktpad . . . . .	173
B.5. Tabellen . . . . .	173
<b>C. Anpassung der Materialparameter</b>	<b>175</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>177</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>
<b>D. Danksagung</b>	<b>203</b>

## 1. Abkürzungen und Symbole

**C** Kohlenstoff

**CBS** Concentric Backscattered

**EBSD** Electron BackScattered Diffraction

**EDX** Energiedispersive Röntgenspektroskopie

**Emig** Elektromigration

**ETD** Everhart-Thornley Detektor

**FE** Finite Elemente

**Fe** Eisen

**GF** Grenzflächen

**KG** Korngrenze

**OF** Oberflächen

**REM** Rasterelektronenmikroskop

**SE** Sekundärelektronen

**Si** Silizium

**SiN** Siliziumnitrid

**SiO<sub>2</sub>** Siliziumoxid

**SPD** Starke plastische Verformung

**TEM** Transmissionselektronenmikroskop

Formelzeichen	Bedeutung
$\bar{m}$	Mittlere Korngrenzbeweglichkeit
$\delta$	Effektive Korngrenzbreite ( $\approx 1$ nm)
$\varepsilon$	Technische Dehnung
$\Gamma$	Überschusskonzentration
$\gamma$	Korngrenzenergie
$\hat{R}$	Ideale Gaskonstante
$\kappa$	Korngrenzkrümmung
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\rho$	Spezifischer elektrischer Widerstand
$\sigma$	Mechanische Spannung
$\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	Eulerwinkel
$\vec{E}$	Elektrisches Feld
$\vec{F}$	Kraft
$\vec{M}$	Magnetisierung
$A$	Fläche, magnetisches Vektorpotential
$a$	Gitterkonstante
$c$	Gitterkonstante
$c_{ij}$	Elastische Konstanten in Voigt-Notation
$D$	Diffusionskonstante
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand in $hkl$ -Richtung
$d_i, d$	Korndurchmesser in in-plane Richtung
$d_o$	Korndurchmesser in out-of-plane Richtung
$e$	Elementarladung
$E_\varepsilon$	Dehnungsenergie
$g$	Rotationsmatrix
$h$	Schichtdicke
$H$	Anisotropiefaktor, magnetisches Feld
$H_S$	Segregationsenthalpie
$hkl$	Kristallographische Richtung in Normalenrichtung der Probe
$I$	Elektrischer Strom
$J$	Teilchenstrom
$j$	Elektrische Stromdichte
$k$	Wärmeleitfähigkeit
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$l$	Länge der Leiterbahn
$M(hkl)$	Richtungsabhängiges biaxiales Modul
$Q$	Aktivierungsenergie
$R$	Elektrischer Widerstand
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$U$	Elektrisches Potential
$uvw$	Kristallographische Richtung in Längsrichtung der Probe
$V$	Volumen
$x_{C,max}$	Maximale Kohlenstofflöslichkeit
$x_{tot}$	Absoluter Stoffmengenanteil
$Z^*$	Effektive Ladung

# 1. Einleitung

Eine Beeinflussung der Mikrostruktur ist immer gleichbedeutend mit einer Beeinflussung der Materialeigenschaften. Bringt man Versetzungen in das Material ein, indem man es verformt, wird es härter. Bilden sich Ausscheidungen mit den richtigen Elementen, erhöht man durch eine blockierte Rissausbreitung die Bruchfestigkeit. Wenn man ein Metall einer Wärmebehandlung unterzieht, erhöht man durch Kornwachstum und Defekt-Abbau seine Duktilität. Die gezielte Erzeugung einer Vorzugsorientierung der Kristallite, einer Textur, führt zu einer Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Richtung der Probe.

Auch wenn diese physikalischen Hintergründe noch nicht so lange bekannt sind, waren diese Möglichkeiten der Einflussnahme schon den Schmieden in der Antike bewusst. Heutzutage werden die Skalen der Werkstoffe, mit denen wir die technologischen Herausforderungen der Gegenwart und Zukunft angehen, immer kleiner.

Eine nanokristalline Mikrostruktur verändert deutlich die Eigenschaften eines Werkstücks [1]. Der Begriff nanokristallin meint dabei eine Korngröße mit mindestens einer Raumdimension unter 100 nm. In dieser Größenordnung spielen die Grenzflächeneigenschaften gegenüber den Bulkigenschaften des Kristalls eine immer größere Rolle und können damit auch die mechanischen Eigenschaften eines Werkstückes dominieren [1].

Nanokomposite können diesen Effekt noch verstärken und im Gegensatz zu konventionellen metallischen Legierungen bei geringerer Dichte zu einer erhöhten Festigkeit, Steifigkeit, verbesserter Abrieb- und Ermüdungsfestigkeit sowie zu einer niedrigeren Duktilität führen [2]. Damit sind Korngrößen im Nanometerbereich das Ziel neuer Bearbeitungsverfahren. Auf diesen Skalen ist die Veränderung von Mikrostrukturen mit dem Hammer natürlich nicht möglich, weshalb andere Verfahren entwickelt werden mussten.

Es gibt dabei zwei Ansätze zur Herstellung solcher Strukturen: Der *top-down*-Ansatz stellt eine Kornverfeinerung dar, bei dem von einem grobkristallinen Material ausgegangen wird. Die Herstellung eines makroskopischen Gefüges aus nanokristallinen Komponenten, die so genannte *bottom-up*-Methode, stellt den gegenteiligen Ansatz dar.

Starke plastische Verformung (SPD) (vom Englischen *severe plastic deformation*), ein schon sehr lange bekanntes Verfahren, ist eine Methode der ersten Variante, bei der in der modernen Version eine Torsionsverformung unter hohem hydrostatischen Druck zu einer Verfeinerung des Gefüges führt [3]. Im *bottom-up* kann mit verschiedenen Depositionsverfahren gearbeitet

werden, oder nanokristalline Pulver, welche zum Beispiel durch Kugelmahlen hergestellt wurden [2, 4, 5], werden gesintert. Bei letzterem kommt es allerdings wieder zum Kornwachstum (vergleiche z. B. [6]). Dies kann entweder durch das Zulegieren einer an der Korngrenze (KG) segregierenden Spezies eingeschränkt werden [5] oder man greift auf die Verwendung von elektrischen oder magnetischen Feldern zurück. Diese können unter anderem Sinterzeiten und -temperaturen deutlich reduzieren, wodurch das Kornwachstum geringer ausfällt.

Dass Forschungen auf diesem Gebiet auch außerhalb der reinen Wissenschaft interessant ist, zeigt ein Blick auf den Anteil der Prozesswärme in der Industrie am Gesamtenergiebedarf Deutschlands. Dieser betrug 2015 21,6 % [7]. Methoden, die zum Beispiel beim Sintern niedrigere Temperaturen benötigen, können dazu beitragen, diesen Energiebedarf zu senken und sind somit nicht nur wirtschaftlicher, sondern tragen auch zum Erreichen der Klimaziele bei. Vielversprechende neue Methoden sind dabei FAST (nach dem englischen *Field Assisted Sintering*) oder auch *Flash*-Sintern, welche durch den Einsatz eines angelegten elektrischen Feldes die Sinterdauer und die benötigte Prozesstemperatur reduzieren [8]. Auf der Zeitskala ist besonders *Flash*-Sintern ein vielversprechender Ansatz. Auf dem Labormaßstab gelingt hier das vollständige Sintern von Proben innerhalb von wenigen Sekunden [9, 10]. Diese Methoden sind dabei nicht auf Keramiken beschränkt. Auch Tests mit metallischen Proben wurden bereits erfolgreich durchgeführt [11, 12].

Das wissenschaftliche Feld des Prozessierens mit Hilfe von magnetischen und elektrischen Feldern und Strömen gewinnt über die letzten Jahre zunehmend an Beachtung [8, 13–19]. Die aktuellste Übersicht über bereits bestehende Methoden und Ziele der aktuellen Forschung [19] gibt dabei allerdings auch das Zitat aus dem Bericht eines Workshops der US-amerikanischen *National Science Foundation* [20] wieder, welches frei übersetzt lautet: „Die Prinzipien, nach denen elektrische Felder Korngrenzmigration und Verdichtung beeinflussen, zeigen das unvollständige Wissen der Wissenschaftsgemeinschaft über Defektzustände und Korngrenzen in Keramiken“. Obwohl einige dieser Methoden bereits mit gut funktionierenden Prozessabläufen eingesetzt werden können, ist an vielen Stellen der zu Grunde liegende Mechanismus bis heute ungeklärt.

Eine Herausforderung auf diesem Gebiet stellt die gekoppelte Natur von elektromagnetischen Phänomenen dar. Um die Einflüsse von magnetischen und elektrischen Feldern und Strömen auf Festkörper besser zu verstehen und ihre Nutzbarkeit zu überprüfen, ist Grundlagenforschung in Form von kontrollierten Experimenten mit möglichst isolierten Einflussgrößen nach wie vor nötig. In vielen Bereichen gibt es dabei zunehmend Fortschritte:

Dass es bei einer Temperaturbehandlung in einem magnetischen Feld zur Texturierung kommt, ist in der Literatur bereits seit längerem belegt [18, 21, 22]. Die Textur in vielen nicht-ferromagnetischen Materialien ist dabei ebenfalls durch die Magnetisierung beeinflussbar [23]. Dieser Effekt kann zum Beispiel gezielt in der Herstellung von dünnen Schichten verwendet



werden, um Textur und Habitus der Kristallite einzustellen [24, 25]. Eine numerische Arbeit zeigt, dass es zusätzlich zur Texturierung zu einem durch das Magnetfeld angeregten starken Kornwachstum kommen kann [26]. Im Gegensatz zu den numerischen Ergebnissen wurde in einigen experimentellen Arbeiten unter dem Einfluss von starken magnetischen Feldern ein geringeres Kornwachstum beobachtet. Dieses wurde auf eine retardierte Rekristallisation, ausgelöst durch die Wechselwirkung des Feldes mit den KG, zurückgeführt [27, 28].

Der Einfluss eines elektrischen Feldes ohne Stromfluss auf das Kornwachstum in einer metallischen Probe wurde erstmals von Conrad et al. untersucht [29]. Im Laufe der Zeit zeigte sich, dass ein solches Feld einen starken Einfluss auf Festkörpertransformationen im Metall haben kann und sowohl die Kinetik als auch die Gleichgewichte beeinflussen kann [29–32].

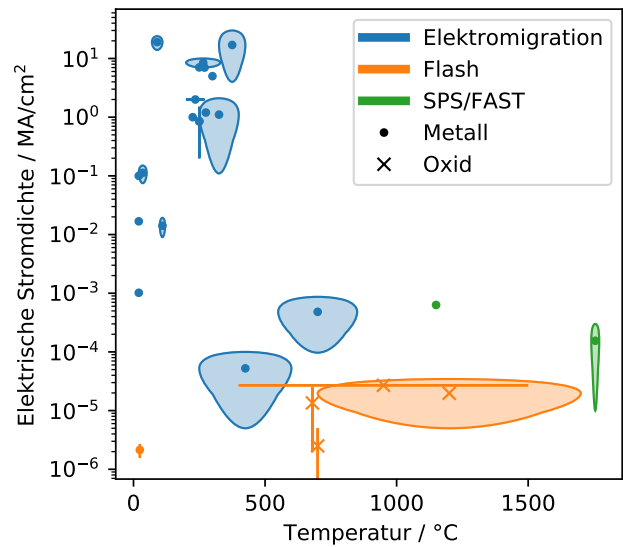
Die Behandlung einer Probe mit elektrischen Strömen beeinflusst die Festkörperkinetik und erlaubt damit den Zugang zu Bereichen des Phasendiagramms, die mit konventionellen Methoden so gut wie nicht zugänglich wären [33]. In der genannten Arbeit wurden sowohl Gleichstrom, Wechselstrom, als auch gepulste Ströme verwendet, um eine amorphe Legierung unterhalb der Kristallisationstemperatur zu kristallisieren.

Auch an kristallinen Proben zeigen sich Einflüsse von elektrischen Strömen. Wechselstrom-Elektropuls-Behandlungen in makroskopischen Stahlproben führen zu einer Ausbildung von laminaren Ferrit-Zementit-Strukturen, bei der die Ferrite einen Bereich niedrigeren elektrischen Widerstands und damit Pfade hoher elektrischer Leitfähigkeit durch die Probe ausbilden [34, 35]. Dass die Modifizierung der Erstarrungsstruktur von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit gepulstem elektrischen Strom möglich ist, ist dabei auch schon seit längerem bekannt [36].

Das Forschungsgebiet der Interaktion von relativ hohen Gleichstromdichten ist bis zu einem gewissen Grade schon von der Forschung für die Mikroelektronik abgedeckt. Hier werden immer kleinere Leiterbahnen produziert, so dass die Schaltkreisdichte auf einer Platine weiter erhöht werden kann, um die Rechenleistung der Komponenten zu verbessern. Bei dieser fortschreitenden Miniaturisierung steigt der elektrische Widerstand in den Leiterbahnen mit der abnehmenden Schichtdicke stärker an als nur durch den verringerten Querschnitt zu erwarten wäre. Dieser Effekt konnte auf die Streuung der Elektronen an den KG zurückgeführt werden [37, 38]. Die Fähigkeit, Mikrostrukturen innerhalb solcher Leiterbahnen zu beeinflussen, erlaubt folglich eine gezielte Beeinflussung des elektrischen Widerstands und damit der durch ihn verursachten Jouleschen Wärme. Kann man diese reduzieren, erhöht sich die Haltbarkeit der Schaltkreise und es wird weniger Kühlung am Gerät benötigt.

Ein weiteres Problem bei der Miniaturisierung ist die stete Verringerung des Leiterbahnquerschnittes und der damit einhergehende Anstieg der elektrischen Stromdichte. Dieser verursacht Elektromigration (Emig), einen stromgetriebenen Materialtransport, welcher zur Bildung von Poren und Hügeln innerhalb von Leiterbahnen führt. Diese können Kurzschlüsse

**Abbildung 1.1.:** Übersicht über Prozesstemperatur und elektrische Stromdichte in verschiedenen Veröffentlichungen für verschiedene Methoden und Materialien, ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Die Ellipsen geben dabei die Bereiche wieder, in denen in den jeweiligen Arbeiten geforscht wurde. Eine Liste mit den Werten und den Quellenangaben findet sich im Anhang in Tabelle B.1. Elektromigrationsexperimente wurden vor allem in der Mikroelektronik durchgeführt, wodurch sich die relativ hohen Stromdichten bei niedrigeren Temperaturen erklären.



oder einen Kontaktverlust verursachen und den Schaltkreis damit zerstören.

Optimierungen in Geometrie und Mikrostruktur sowie ein größer werdendes phänomenologisches Verständnis dieses Effektes erhöhten die Haltbarkeit der elektronischen Bauteile über die letzten 50 Jahre deutlich. Die Emig stellt aber bis heute ein Problem dar, das bei neuen Chipgenerationen wieder neu berücksichtigt werden muss [39–43]. Dies geht soweit, dass die Emig ein Limit bei der Miniaturisierung von Leiterbahnen darstellt [43]. Im Zuge dieses Prozesses wurden Experimente über den gesamten technisch relevanten Bereich in Temperatur und Stromdichte durchgeführt (siehe Abbildung 1.1). Alle Versuche im Zuge dieser Forschung zielten immer darauf ab, die Emig zu minimieren oder bestenfalls sogar auszuschalten.

Versuche, diesen Effekt gezielt zu nutzen, gibt es bisher nur wenige. Ein Ansatz ist dabei, Widerstände per gezielter Emig zu schalten [44, 45], ein anderer die gezielte Produktion von Nanodrähten [46] oder in solchen Nanogaps zu produzieren [47]. Die Frage, ob Emig gezielt benutzt werden kann, um in einem polykristallinem Material die Mikrostruktur zu verändern, wurde dabei noch nicht gestellt.

Um solch grundlegende Fragen anzugehen, empfiehlt sich die Reduktion auf ein gut kontrollierbares Modellsystem. Eisen (Fe)-Kohlenstoff (C) ist dabei ein technisch nach wie vor sehr wichtiges Materialsystem, an dem auch auf der Nanometerskala bereits viele Erkenntnisse vorhanden sind [5, 48–51]. Da abgesehen von Poren und Hügeln in bisherigen Experimenten noch von keiner Veränderung der Mikrostruktur durch Emig berichtet wurde, liegt der Versuch nahe, das Produkt aus Temperatur und elektrischer Stromdichte weiter zu erhöhen. Schnelle, gezielte Veränderungen werden dabei Stromdichten in sehr hohen Größenordnungen erfordern. Stromdichten, die mit den in Abbildung 1.1 gezeigten Experimenten vergleichbar sind, bei höheren Temperaturen als 500 °C, erweitern den Parameterraum in die entsprechende

Richtung. Da dabei mit hoher Joulescher Wärme zu rechnen ist, ist die Verwendung einer Dünnschichtgeometrie als Modellsystem sinnvoll, da hier die entstehende Wärme gut durch ein Substrat aus dem Probenmaterial abgeführt werden kann.

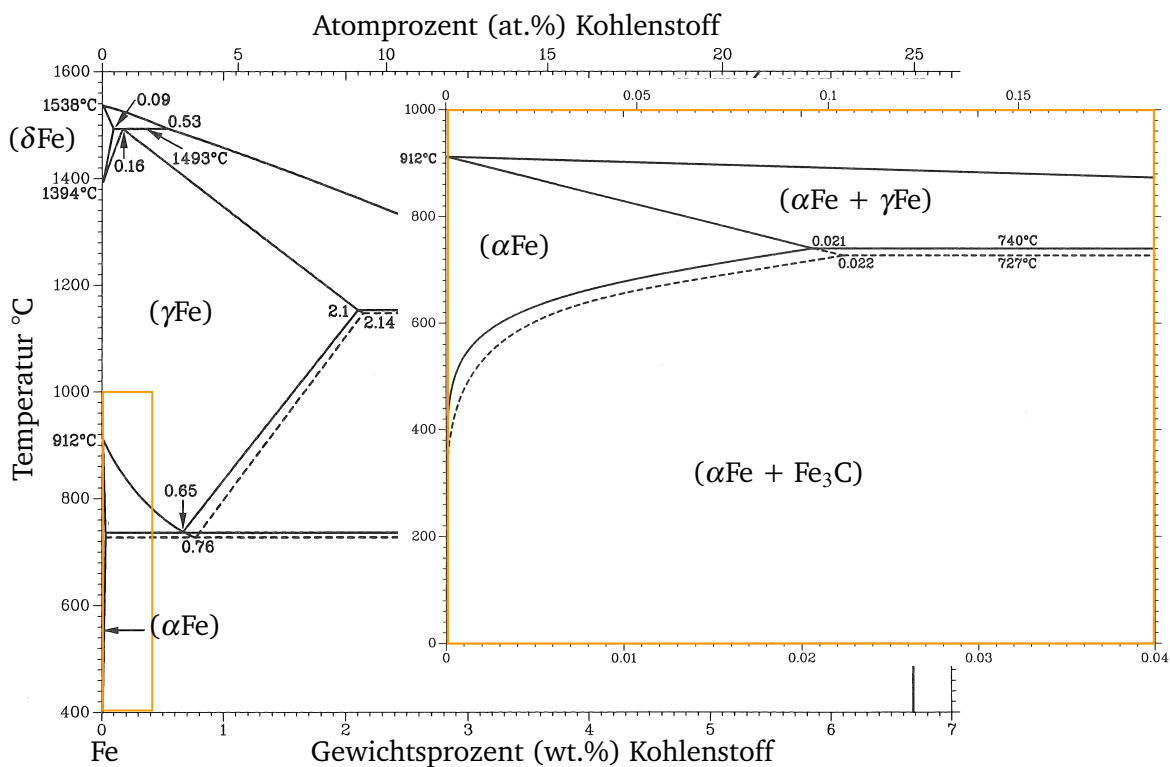
Fe-C ist als segregierendes System bekannt, bei dem der auf den KG sitzende C die KG-Energie reduziert und damit Nanostrukturen stabilisiert [52–54]. Setzt man eine solche Struktur einer hohen elektrischen Stromdichte aus, ist die naheliegendste Erwartung eine zuerst auftretende Emig der leichten Spezies. Der C würde sich, durch den Strom getrieben, auf einer Seite der Leiterbahn sammeln, wenn nicht sogar aus ihr entfernt werden. Eine so entstehende Verarmung der KG müsste durch die damit einhergehende Erhöhung der KG-Energie zu einer Reduktion der KG-Fläche führen, welche sich in Kornwachstum in den verarmten Bereichen äußern würde.

Ziel dieser Arbeit war es ein auf diesen Prämissen aufbauendes Experiment zu entwickeln und mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops nach Veränderungen der nanokristallinen Mikrostruktur zu suchen, die eindeutig durch den Einsatz sehr hoher Gleichstromdichten hervorgerufen werden. Zur Erklärung dieser Veränderungen wurde ein Modell entwickelt und an den Beobachtungen getestet.



## 2. Theoretischer Hintergrund und Literaturüberblick

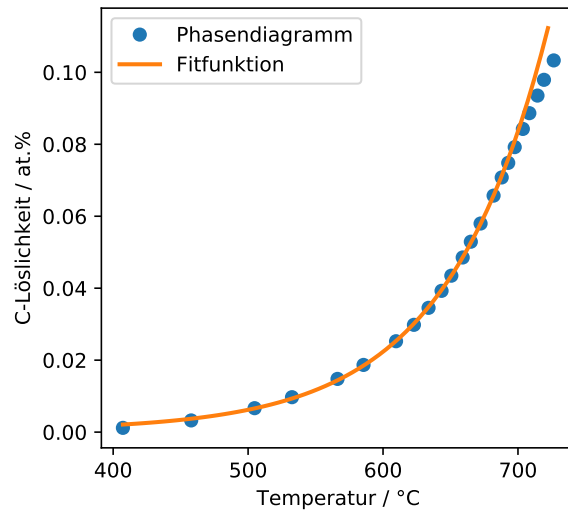
### 2.1. Das Eisen-Kohlenstoff-System



**Abbildung 2.1.:** Ausschnitt des für diese Arbeit relevanten Teils des Phasendiagramms des Eisen-Kohlenstoffsystems (bearbeitet nach [55]). Die durchgezogene Linie an der Grenze zur Ferrit/Carbid Mischphase entspricht dem Gleichgewicht mit Graphit, die gestrichelte Linie dem mit der metastabilen Zementitphase.

In dieser Arbeit wurde im Eisen-Kohlenstoff-System mit Dünnschichten bei einer Substrattemperatur von maximal 650 °C gearbeitet. Die Kohlenstoffkonzentration ging dabei bis maximal 10 at.% (vergleiche Kapitel 4.3). Wie im Ausschnitt des Phasendiagramms in Abbildung 2.1 zu sehen, sind im niedrigen Konzentrationsbereich unterhalb von 727 °C zwei mögliche Gleich-

**Abbildung 2.2.:** Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit in einkristallinem Ferrit, entnommen aus [55] und dort aus thermodynamischen Berechnungen zusammengeführt. Im für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich wurde der Verlauf mit einer Exponentialfunktion gefittet.



gewichtsphasen vorhanden. Die in kubisch raumzentrierter Struktur auftretende reine Eisenphase  $\alpha\text{Fe}$ , auch als Ferrit bezeichnet, sowie die in orthorhombischer Phase kristallisierende Carbidphase  $\text{Fe}_3\text{C}$ , auch Zementit genannt. Letztere ist metastabil, eine Zersetzung in Graphit und Ferrit ist aber unter den Versuchsbedingungen nicht zu erwarten. Die Ferritphase hat eine Gitterkonstante von  $2,8665 \text{ \AA}$  [56]. In ihr löst sich eine derart geringe Menge Kohlenstoff auf interstitiellen Gitterplätzen [57], dass keine dadurch verursachten Gitterverzerrungen messbar sind [55, 58–60].

Die Struktur von Zementit wurde zuerst von Lipson und Petch beschrieben [61]. Wie von Yakel gezeigt [62], ist die Einheitszelle orthorhombisch und die Gitterparameter sind näherungsweise  $a = 5,091 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,743 \text{ \AA}$  und  $c = 4,526 \text{ \AA}$  [62, 63].

Entnimmt man dem Phasendiagramm die maximalen Löslichkeiten des Kohlenstoffs in der Ferritphase und trägt sie gegen die Temperatur auf (vergleiche Abbildung 2.2), kann man den Verlauf mit der Funktion

$$c_{C,max} = \left( 7.31 \times 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{T}{74.95^\circ\text{C}}\right) + 4.36 \times 10^{-4} \right) \text{ at \%} \quad (2.1)$$

im Bereich von  $400^\circ\text{C}$  bis  $680^\circ\text{C}$  sehr gut annähern.

Dass diese Konzentration in dünnen Schichten abseits des Gleichgewichts weit überschritten werden kann, wurde in der Literatur belegt. Bei Experimenten mit relativ dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Fe-C Schichten mit einer C-Konzentration von bis zu 5 at.% wurden in Röntgendiffraktogrammen zunächst nur die  $\alpha\text{-Fe}$ -Reflexe gefunden. Bei einer Auslagerung oberhalb von  $250^\circ\text{C}$  und anschließendem Abschrecken wurde auf dem gleichen Wege die Bildung von verschiedenen Eisencarbiden nachgewiesen [64].

## 2.2. Mikrostrukturentwicklung in dünnen Schichten

Über das Kornwachstum und die unterschiedlichen Einflüsse wurde viel geforscht. Ein sehr guter Übersichtsartikel von C.V. Thompson zu diesem Thema erschien 1990 [65] und wurde 10 Jahre später mit neuen Erkenntnissen erweitert [66]. An Letzterem orientiert sich die folgende Zusammenfassung der für die Beobachtungen wichtigen Punkte.

Wichtige mikrostrukturelle Eigenschaften einer dünnen Schicht sind die Kornform, die Korngröße, deren Verteilung sowie die Textur. Die Korngröße  $d$  in der Filmebene, häufig auch als in-plane Richtung bezeichnet, wird über Schnittfläche  $A$  durch ein Korn über die Gleichung

$$d = \left(4 \frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.2)$$

definiert. Diese Größe ist gemeint, wenn im Folgenden von Korngrößen die Rede ist. Gehen Körner säulenartig durch die gesamte Schichtdicke, so spricht man von kolumnaren Wachstum. Die Verteilung der Korngrößen kann von einer scharfen monomodalen zu einer breiten multimodalen Verteilung variieren. In letzterem Fall können auch Unterpopulationen auftreten, deren mittlere Korngröße sich um Größenordnungen von der Restpopulation unterscheidet [67, 68].

In polykristallinen Filmen kommt es sehr häufig zu einer Textur, bei der die Mehrheit der Körner mit einer bestimmten kristallographischen Orientierung parallel zur Filmnormalen liegt. Während in dieser Richtung die Orientierungsverteilung meist sehr scharf ist, ist sie in der Filmebene zufällig, sofern keine äußeren Einflüsse sie zu einer Ordnung zwingen. Man spricht von einer Fasertextur.

Diese unterschiedlichen Parameter werden im Wesentlichen an zwei Stellen geprägt: Zuerst bei der Nukleation und dem Aufwachsen der Schicht, später dann beim Kornwachstum, sofern dem System hinreichend thermische Energie zugeführt wird.

### 2.2.1. Aufwachsen der Schicht

Haben sich genug Atome auf der Substratoberfläche zusammengefunden, um ein Kristallgitter auszubilden, werden spezifische kristallographische Orientierungen die Oberflächen- und Grenzflächenenergien minimieren [69]. Diese nukleieren mit höheren Raten als andere Orientierungen. Ist die Oberflächenenergie der wachsenden Phase anisotrop, wird die energieminimierende Orientierung zusätzlich eine Funktion der Oberflächengröße in spezifischer Kristallrichtung [70–72]. Daher kommt es während des beginnenden Inselwachstums<sup>1</sup> zur kompetitiven Vergrößerung, bei dem Inseln mit spezifischen Oberflächen (OF)- und Grenzflächen (GF)-

<sup>1</sup> Wir gehen hier von geringer Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche sowie hohen Depositionsraten aus, was Inselwachstum während der Nukleationsphase fördert.

Energie minimierenden Orientierungen bevorzugt werden.

Eine KG bildet sich, wenn die wachsenden Inseln aneinanderstoßen. Es wird dabei angenommen, dass sogar bei sehr mobilen Atomen und sehr hohen Depositionstemperaturen die Korngröße beim Zusammenstoß in der Größenordnung von 10 nm oder weniger liegt, obwohl diese Bedingungen die Bildung großer Körner begünstigt [73]. Sobald die Inseln zusammenstoßen, existiert eine energetische Triebkraft zur Bildung einer KG, um die Zahl der freien OF zu reduzieren. Ab diesem Moment kann es zur Kornvergrößerung (engl. *Coarsening*) kommen und damit zum Verschwinden kleinerer oder energetisch ungünstiger Körner. Hierfür sind Atombewegungen und damit diffusive Prozesse nötig, anders als bei der zuvor beschriebenen ursprünglichen Bildung der KG. Bei dieser verformen sich nebeneinander liegende Inseln elastisch und bringen dadurch die Oberflächen zueinander. Diffusion zeigt immer eine Temperaturabhängigkeit der Form  $\exp(-Q/k_B T)$ , so dass Kornvergrößerung während der Deposition eher bei erhöhten Substrattemperaturen zu erwarten ist. Die Größe  $Q$  beschreibt die Aktivierungsenergie und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  wird in Kelvin eingerechnet.

### 2.2.2. Kornwachstum

Liegt ein geschlossener Film mit größtenteils kolumnar gewachsenen Körnern vor, kann weitere Kornvergrößerung nur noch durch die Bewegung von KG erreicht werden. Dabei führt die Elimination kleinerer Körner zu einem Anstieg der mittleren Korngröße. Dieses viel beschriebene Phänomen wird als Kornwachstum bezeichnet [65, 74–76]. Die Triebkraft hinter diesem Mechanismus in einem reinen, defektfreien Bulkmaterial ist die Reduktion der Kornrenzenergie durch die Reduktion der Gesamtkornrenzfläche. Auf kleiner Skala wird dies auch durch Bewegung einer KG in Richtung des Zentrums ihrer Krümmung erreicht.

Wenn die Reduktion der KG-Energie alleine die Triebkraft für das Kornwachstum darstellt, dann wird nach [74] erwartet, dass

$$\frac{dd}{dt} \propto \frac{\bar{m}\bar{\gamma}}{\bar{d}_i} = \bar{m}\bar{\gamma}\bar{\kappa} \quad (2.3)$$

gilt. Dabei ist  $\bar{d}_i$  der mittlere in-plane Korndurchmesser  $\bar{\gamma}$  die mittlere KG-Energie,  $\bar{\kappa}$  die mittlere KG-Krümmung und  $\bar{m}$  die mittlere KG-Beweglichkeit. Letztere hängt dabei von der Temperatur in der Form

$$\bar{m} = m_0 \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

ab, mit  $m_0$  als temperaturunabhängiger Konstanten und der Aktivierungsenergie  $Q_{gb}$  für den limitierenden in die KG-Bewegung involvierten atomistischen Prozess.

Dünne Schichten können näherungsweise als zweidimensionales System betrachtet werden. In einem solchen ist die Triebkraft des Kornwachstums die Reduktion der KG-Länge; Körner



mit fünf oder weniger Seiten schrumpfen dabei und solche mit sieben oder mehr wachsen. Im Fall von normalem Kornwachstum zeigt sich dabei eine Abhängigkeit der Korngröße der Form  $t^{1/2}$  von der Zeit [66]. Dabei ist zu erwarten, dass die Form der Korngrößenverteilung zeitinvariant ist. Die normalisierte Verteilung, welche sich aus der Korngröße geteilt durch den Median der Verteilung berechnet, ändert sich folglich nicht mit der Zeit. Ein solches Wachstum wird als normales Kornwachstum bezeichnet und die Verteilung wird meistens durch eine Weibull- oder Gammaverteilungsfunktion gut beschrieben [77]. In dünnen Schichten sind diese Verteilungen selten. Stattdessen werden die Strukturen zumeist von einer Lognormalverteilung gut beschrieben [68, 78–80].

Das Kornwachstum in chemisch reinen Schichten stoppt meistens, wenn die Korngröße etwa dem Dreifachen der Schichtdicke entspricht [68, 81–83], was auch als der *specimen thickness effect* bezeichnet wird [81]. Dieser Effekt wird in allen Wachstumsmoden dünner Schichten beobachtet und wird häufig auf das bevorzugte Wachstum von Subpopulationen mit energetisch bevorzugten Texturen zurückgeführt, wie zuvor schon bei der Nukleation beschrieben. Es zeigt sich eine deutlich bimodale und zeitabhängige Korngrößenverteilung.

Eine der wichtigsten, früh auftretenden Komponenten des Kornwachstums in dünnen Schichten ist der Angleich des Korndurchmessers durch die Schichtdicke, so dass alle Korngrenzen senkrecht zur Filmebene stehen. Gleichzeitig kollabieren hochgradig nicht-äquiaxiale Körner in Tripellinien im Inneren des Films [84].

Sind die Strukturen wie beschrieben etabliert, wird ein signifikanter Anteil der Kornenergie durch die Energien der Grenz- und Oberflächen bestimmt. Beide werden durch kristallographische Orientierung beeinflusst. Es gibt daher Orientierungen, die zu minimaler OF-Energie und solche, die zu minimaler GF-Energie führen. Da dies nicht die gleichen Orientierungen sein müssen, wird eine Energie dominieren, so dass die Kornorientierung die Summe von GF- und OF-Energie minimiert. Körner in dieser Orientierung wachsen bevorzugt und es kann nicht zu normalem Kornwachstum kommen, bis nur noch diese spezielle Orientierung übrig ist. Demnach bildet sich, soweit vorher noch keine Vorzugsorientierung vorhanden war, durch das Kornwachstum eine solche aus. Es kommt nicht zu Rekristallisation oder Kornrotation. Daher kann sich keine zuvor nicht vorhandene Orientierung ausbilden, nur bestehende Komponenten können sich durchsetzen.

Wenn Schichten auf Substraten erhitzt oder gekühlt werden, können unterschiedliche thermische Ausdehnungen zu signifikanten Dehnungen oder Stauchungen führen. In geschlossenen Filmen sind diese Dehnungen im Wesentlichen biaxial, wodurch die damit verbundene Dehnungsenergie  $E_\epsilon$  in den verschiedenen Körnern durch die Gleichung

$$E_\epsilon = \epsilon^2 M_{hkl} \quad (2.5)$$

beschrieben wird und damit von der Stärke der Dehnung  $\varepsilon$  sowie dem effektiven biaxialen Modul  $M_{hkl}$  abhängt. Letzteres ist abhängig von der zur Filmebene und damit auch zur Spannungsebene normalen Kristallrichtung  $hkl$  [85–87]. Das richtungsabhängige biaxiale Modul kann im kubischen Fall nach Knowles [88] berechnet werden (siehe auch Kapitel A.2).

Es zeigt sich, dass in biaxial gedehnten Schichten Körner in Abhängigkeit von ihren Orientierungen unterschiedliche Dehnungsenergien aufweisen. Diese Unterschiede können zur Triebkraft des Kornwachstums beitragen und bevorzugen dabei Orientierungen mit minimaler Dehnungsenergie [89–92]. Bei gleicher mechanischer Spannung in der Filmebene erfahren dabei Richtungen mit dem kleineren Modul eine größere Dehnung und damit auch eine höhere Dehnungsenergie.

Dieser Effekt ist in der Form qualitativ vergleichbar mit der Minimierung von OF- und GF-Energie, bei der es bis zur Eliminierung der energetisch ungünstigeren Subpopulationen nicht zu normalem Kornwachstum kommt. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass der Einfluss der Schichtdicke auf Spannungen und Dehnungen bei ansonsten gleichen Bedingungen durch thermische Effekte vernachlässigbar klein ist. Dies gilt solange das Substrat entweder durch die Dicke oder das elastische Modul signifikant steifer als die Schicht ist, eine Prämisse die für fast alle Dünnschichtsysteme automatisch erfüllt wird. Ferner entspricht die Orientierung minimaler Dehnungsenergie nicht zwangsläufig der der minimalen OF und GF-Energie. Die mittlere Triebkraft für die KG-Bewegung aus dieser Energieminimierung ist

$$\bar{E}_{O/G} = \frac{\Delta\bar{\gamma}_O + \Delta\bar{\gamma}_G}{h} \quad (2.6)$$

mit  $\Delta\bar{\gamma}_O$  als der Differenz der mittleren OF-Energie der Schicht und ihrem Minimum und  $\Delta\bar{\gamma}_G$  äquivalent für die GF-Energie. Die mittlere Triebkraft, die sich aus der Minimierung der Dehnungsenergie ergibt, folgt dabei

$$\bar{E}_\varepsilon = \varepsilon^2 \Delta\bar{M} \quad (2.7)$$

mit  $\Delta\bar{M}$  als Differenz des mittleren biaxialen Moduls des Films und dessen Minimums. Demnach kann in Abhängigkeit von Schichtdicke  $h$  und Dehnungszustand  $\varepsilon$  die Vorzugsrichtung im ansonsten gleichen System eine andere sein [86]. Dies kann im Zuge der Energieminimierung insofern verstanden werden, als dass die unterschiedlichen Energien um die beste Kristallorientierung im Wettbewerb stehen, solange das Kornwachstum andauert. Ein Übergang der Textur tritt auf, wenn  $\bar{E}_{O/G} = \bar{E}_\varepsilon$ , die OF und GF-Energieminimierung tritt auf, wenn  $\bar{E}_{O/G} > \bar{E}_\varepsilon$ , was zum Beispiel bei geringer Schichtdicke und Dehnung der Fall ist. Die Minimierung der Dehnungsenergie dominiert im umgekehrten Fall. Damit sind diese beiden Energien diejenigen, die über die Gleichgewichtsorientierung dünner Schichten entscheiden, unabhängig von ihrer thermischen oder mechanischen Vergangenheit. Dies wurde quantitativ in polykristallinem Silber auf einkristallinem Nickel nachgewiesen [89] und ist konsistent mit

Experimenten in anderen Systemen [80, 86, 87].

### 2.2.3. Sekundäres Kornwachstum

Ist eine Subpopulation energetisch günstiger, kann es zu abnormalem Kornwachstum kommen, während das Wachstum über die gesamte Schicht bereits stagniert. Es bildet sich eine bimodale Kornverteilung aus, bei der die favorisierten Körner wachsen und sich dabei andere, im Wachstum stagnierende einverleiben. Dieser Wachstumsmodus wird in dünnen Schichten häufig beobachtet [65, 68, 93] und wird als sekundäres Kornwachstum bezeichnet. Es kann auch durch Ausscheidungen einer weiteren Phase ausgelöst werden, bei der diese als präferierte Subspezies wachsen [94–96]. Beim sekundären Kornwachstum hängt die finale Korngröße davon ab, wie viele Körner wachsen können. Sind es weniger, kann eine höhere finale Korngröße erreicht werden. Die Anzahl hängt vom Grad der Selektivität ab und davon, wie viele Körner der initialen Struktur in der bevorzugten Orientierung liegen [97], anders ausgedrückt also von der Schärfe der Textur.

Die Kornverteilung wird nach abgeschlossenem sekundären Kornwachstum ebenfalls am besten durch eine Lognormalverteilung beschrieben [98] und die Korngröße kann das Mehrfache der Schichtdicke erreichen [94, 95].

### 2.2.4. Rekristallisation

Ein weiterer möglicher Mechanismus des Kornwachstums in dünnen Schichten ist die Rekristallisation. Hier bilden sich neue Keime und wachsen in effektiv stagnierende, bestehende Körner hinein. Die Triebkraft kann gespeicherte Energie aus Defekten sein, zum Beispiel aus Versetzungen, oder aus der frei werdenden Korngrenzenergie beim Wachstum. Ebenso können OF und GF-Energien Triebkräfte sein. Folglich kann Rekristallisation ebenfalls zur Ausbildung von Texturen, bimodalen Korngrößenverteilungen und finalen Korngrößen von der mehrfachen Schichtdicke führen, wie zuvor besprochen. Im Endergebnis sind Kornwachstum und Rekristallisation somit nicht klar voneinander unterscheidbar [66].

## 2.3. Segregation

Üblicherweise reduziert ein Einkristall seine freie Gibbssche Enthalpie durch Grenzflächenreduktion, namentlich durch Kornwachstum. Dies ist aber nur für einkomponentige Systeme die ganze Wahrheit. In zweikomponentigen Systemen kann es zur Anreicherung der Minoritätskomponente an Grenzflächen und Defekten, sogenannter Segregation, kommen. Anschaulich

kann man diesen Effekt durch die Reduktion von Spannungsfeldern im Kristall wie folgt verstehen: Fremdatome in der Matrix führen zu Gitterdehnungen, die dadurch abgebaut werden können, dass diese an nicht perfekte Gitterpositionen wie Defekte und Grenzflächen verschoben werden. Dass im Eisen-Kohlenstoff-System der Kohlenstoff in nanokristallinem Verbund zur Segregation an Korngrenzen neigt, wurde im Fall von kugelmahlenem Fe(C) per Atomsonde experimentell nachgewiesen [99, 100].

Dass gelöste Atome an Oberflächen die Grenzflächenenergien reduzieren können, wurde erstmals von Gibbs beschrieben [101]. Von Kirchheim wurde dieses Konzept auf andere Defekte und Korngrenzen ausgeweitet und experimentelle Hinweise auf diese Effekte sowie Folgen aus ihnen aufgezeigt [53, 54]. In Anhang A.3 wurde die thermodynamische Herleitung aus [52] nachvollzogen. Das Ergebnis zeigt in der Gleichung

$$dG = (\gamma_0 - \Gamma_{sat} (RT \ln x_{g,A} - \Delta H_S)) da, \quad (2.8)$$

dass die Segregation von Atomen der Spezies  $A$  mit der Überschusskonzentration in Sättigung  $\Gamma_{sat}$  an Korngrenzen die freie Gibbssche Enthalpie  $G$  absenkt, wenn für die Segregationsenthalpie  $\Delta H_S < RT \ln x_{g,A}$  gilt. Die Korngrenzenergie der reinen Matrixphase ist dabei  $\gamma_0$ ,  $x_{g,A}$  der Anteil der Spezies  $A$  im Korn  $g$  und  $a$  die Korngrenzfläche.

Sind durch diesen Effekt KG energetisch günstiger als sonst, fällt die Gleichgewichtskorngröße<sup>2</sup> kleiner aus als eigentlich zu erwarten.

Das vorausgesetzte thermodynamische Gleichgewicht stellt sich in vielen Fällen erst nach einer Temperaturbehandlung der Probe ein [5, 102].

### 2.3.1. Veränderung der Gleichgewichtskorngröße mit der Löslichkeit

Erhöhen wir nun die Löslichkeit der Solutatome in der Matrix, zum Beispiel durch Temperaturerhöhung, führt dies im Gleichgewicht automatisch zu einer Verringerung der Atomzahl auf der KG. Da  $\Gamma_{sat}$  aber kaum von der Temperatur beeinflusst wird [5], gibt es eine Triebkraft, diese Konzentration wieder zu erreichen. Dies kann durch Verringerung der Korngrenzfläche und damit einhergehendem Kornwachstum erreicht werden.

Dieser Zusammenhang wurde von Kirchheim in die Gleichung

$$\ln \left( x_{tot} - \frac{3\Gamma_{sat} V_{Fe}}{d} \right) = \frac{\gamma_0}{\Gamma_{sat} - \Delta H_S} \cdot \frac{1}{RT} \quad (2.9)$$

<sup>2</sup> Die Gleichgewichtskorngröße in einem hinreichend großen Bulkmaterial wäre ein Einkristall, in dünnen Schichten kann der *specimen thickness effect*, wie beschrieben, zu einer Begrenzung führen. Die Segregation kann dann zu einer weiteren Absenkung führen.

gefasst [5, 52]. Die Korngrenzenergie der reinen Eisenphase wird in der Literatur mit Werten von  $\gamma_0 = 0,79 \text{ J/m}^2$  [103] bis  $\gamma_0 = 2,525 \text{ J/m}^2$  [104] angegeben. Der Wert der Segregationsenthalpie von C in Fe variiert in der Literatur stark. Lejček und Hofmann beschreiben sie als abhängig vom Korngrenzwinkel und geben Werte von  $\Delta H_S = -35 \text{ kJ/mol-C}$  bis  $-53 \text{ kJ/mol-C}$  [105] an. Die Invarianz dieser Größe von der Temperatur wird hier ebenfalls hergeleitet, wobei die ermittelten Werte bei großen Korngrößen und unterschiedlichen C-Konzentrationen ermittelt wurden.

Die Rechnungen und experimentellen Ergebnisse von Chen und Kirchheim et al. [5] für nanokristallines, kugelmahlenes Eisen ergaben einen Wert von  $\Delta H_S = -45,9 \text{ kJ/mol-C}$ .

Für die Überschusskonzentration in Sättigung wurde in der diskutierten Veröffentlichung mit  $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol-C/m}^2$  gerechnet, sie kann aber auch Werte bis zu  $\Gamma_{sat} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol-C/m}^2$  annehmen [106]. Der Kohlenstoffgehalt in Korn und Korngrenze wird dabei durch  $x_{tot}$  beschrieben und  $V_{Fe}$  ist das molare Volumen des Eisens. Die Gleichung fußt auf der Annahme von Gleichgewicht sowie darauf, dass  $\gamma_0$ ,  $\Delta H_S$  und  $\Gamma_{sat}$  nicht stark mit der Temperatur variieren.

## 2.4. Diffusion von C in Fe

Da Fe-C eine der am meisten verwendeten technischen Legierungen ist, sollte man erwarten, dass das Verhalten der Atome im Gitter sehr gut bekannt ist. Tatsächlich sind die genauen Mechanismen der Diffusion in diesem System bis heute ein Thema der wissenschaftlichen Diskussion.

Sicher ist man sich, dass der Kohlenstoff im Gitter an den Oktaeder-Zwischengitterplätzen gelöst ist und auch über diese diffundiert [107, 108]. Der aktive Mechanismus ist laut Lehrbuchmeinung der Zwischengittermechanismus [109].

Die verschiedenen möglichen atomistischen Mechanismen wurden von McLellan und Wasz anhand einer Vielzahl experimenteller Veröffentlichungen miteinander verglichen [110]. Sie kamen dabei zu dem Schluss, dass die Diffusion von C in  $\alpha$ -Fe nicht über den vollständigen Temperaturbereich, in dem diese Phase vorliegt, durch einen einzigen Mechanismus beschrieben werden kann. Zumindest bei höheren Temperaturen muss ein zusätzlicher Mechanismus greifen [110]. Der Diffusionspfad wurde dabei allerdings nicht betrachtet.

### 2.4.1. Korngrenzdiffusion und der Einfluss der Segregation

Zuvor wurde von Budke et al. [111] die Diffusion von C in hochreinen  $\alpha$ -Fe-Ein- und Polykristallen mit der Radiotracer-Methode vermessen. Hier wurde auf einen reinen Zwischengittermechanismus über den gesamten Temperaturbereich der  $\alpha$ -Phase geschlossen. Zusätzlich konnte unterhalb von 740 K (467 °C) Korngrenzdiffusion des C nachgewiesen werden. Diese

Beobachtungen wurden als Hinweis auf einen größeren Diffusionskoeffizienten in der Korngrenze als im Bulk interpretiert. Ähnliches wurde von Bokstein et al. berichtet [112]. Hier wurde im Temperaturbereich von 550 °C bis 950 °C eine um Faktor 3 bis 4 höhere Diffusionsgeschwindigkeit entlang der Korngrenzen sowie eine Anreicherung der C nahe den Korngrenzen im Korn beobachtet.

Da all diese Ergebnisse ihre Rückschlüsse aus der höheren Penetration von C entlang der Korngrenzen in die Probe schließen, wird von Teus et al. argumentiert, dass hier nur die Segregation entlang der zuvor C-freien KG beobachtet wurde [113]. In dieser Veröffentlichung wurde beobachtet, dass eine kleinere mittlere Korngröße zu einer Verringerung der Diffusionstiefe des C führt. Die daraus folgende Interpretation ist, dass die KG als Falle für den eigentlich im Bulk schneller diffundierenden C wirken.

Dies entspricht dem zweiten Teil der Faustregel, die von Mishin und Herzig aufgestellt wurde [114]: Schnell im Gitter diffundierende Spezies tendieren dazu, auch in Korngrenzen schnell zu diffundieren, und starke Segregation führt dazu, dass die KG-Diffusionsrate abfällt.

Dazu im Widerspruch steht die Veröffentlichung von Bokstein und Razumovskii [115], in der am Beispiel von C in Niob KG-Diffusion und der Einfluss der Segregation untersucht wurde. Auch hier wurde eine sehr schnelle Diffusion entlang der KG beobachtet, obwohl dieses System zur Segregation neigt. Diese Beobachtungen wurden so interpretiert, dass die Segregation die Grundzustandsenergie absenkt und dadurch die Aktivierungsenergie für die KG-Diffusion zunächst anhebt. Diese Überlegungen sollten für alle Übergangsmetalle mit an Zwischengitterplätzen gelösten Atomen gelten, in denen es zur Segregation kommt [115].

## 2.5. Elektromigration

Emig beschreibt die gerichtete Diffusion von Atomen im elektrischen Strom und wurde zuerst von Geradin 1861 in geschmolzenen Blei-Zinn Legierungen beobachtet [116]. Dieses Phänomen war lange nur rein wissenschaftlich interessant, gewann aber mit der zunehmenden Miniaturisierung elektrischer Schaltkreise und damit zunehmenden Stromdichten an Bedeutung, da es zum Versagen integrierter Schaltkreise führt. Kommt es in der Leiterbahn zum vermehrten Materialtransport in eine Richtung, so kommt es an Störstellen wie KG, Ausscheidungen oder ähnlichem zu Flussdivergenzen, bei denen es vermehrt zum Materialabtransport oder zur Materialanlagerung kommt. Hier entstehen Poren, beziehungsweise Hügel<sup>3</sup>, wenn das Leiterbahnmaterial selber bewegt wird.

Auf Grund der technischen Relevanz finden sich einige gute Übersichtsartikel zu diesem The-

---

<sup>3</sup> Im Englischen *voids* und *hillocks*.

ma, auf die hier für weiter führende Details verwiesen sei [39, 40, 117–119].

Die auf die durch den Strom bewegten Atome wirkende Triebkraft  $\vec{F}$  wird dabei üblicherweise in einem elektrostatischen Ansatz als

$$\vec{F} = Z^* e \vec{E} \quad (2.10)$$

beschrieben. Dabei werden die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  mit der Elementarladung  $e$  und der dimensionslosen effektiven Ladung  $Z^*$  multipliziert. Letztere ist eine für die bewegte Spezies spezifische Größe, die Richtung und Stärke der Elektromigration beschreibt. Ist die effektive Ladung positiv, werden die bewegten Atome in Richtung des negativen Pols bewegt und umgekehrt. Verschiedene Ansätze, um diese experimentell gefundene Größe theoretisch zu erklären, wurden von Sorbello zusammengefasst [120]. Da bis heute aber keine abschließend bestätigte Theorie über die Herkunft dieser Größe vorhanden ist, wird sie als experimentell ermittelte materialspezifische Größe verwendet.

Unter Verwendung der Einsteinrelation für die Diffusion in einem Feld kann über diese Kraft die C-Flussdichte  $J$  der durch den Strom bewegten Atome über die Gleichung

$$J = \frac{c_{vol} D}{k_B T} Z^* e \rho j \quad (2.11)$$

ausgedrückt werden [121, 122]. In der Literatur finden sich als zusätzliche Terme dieser Gleichung häufig der durch den Konzentrationsgradienten verursachte Rückfluss [40], als auch einen ebenfalls gegen die strominduzierte Richtung gewandte Komponente durch Gradienten in der mechanische Spannungen  $\partial\sigma/\partial x$ , welche durch Leerstellenannihilation, -produktion und -anhäufung entstehen [40, 123, 124]. Letzterer Beitrag berechnet sich aus der effektiven Diffusivität der bewegten Spezies  $D$ , der Leerstellenkonzentration  $c_L$ , der absoluten Temperatur  $T$ , der Boltzmannkonstante  $k_B$  und dem atomaren Volumen  $\Omega$  über die Gleichung

$$J_\sigma = -\frac{D c_L}{k_B T} \Omega \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \quad (2.12)$$

Dieser Term ist allerdings nur in Systemen sinnvoll anwendbar, in dem der beobachtete Teilchenfluss über einen Leerstellenmechanismus transportiert wird, was, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, für C in Fe nicht der Fall ist. Damit ergibt sich die verbleibende Gleichung als

$$J = D \left( -\frac{\partial c_{vol}}{\partial x} + \frac{c_{vol}}{k_B T} Z^* e \rho j \right). \quad (2.13)$$

Dabei ist  $D$  die effektive Diffusivität der bewegten Spezies,  $c_{vol}$  ihre Konzentration pro Volumen im Material,  $T$  die absolute Temperatur,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $\rho$  der spezifische elektrische Widerstand der Legierung und  $j$  die elektrische Stromdichte. Durch die Wahl der

Vorzeichen fließt ein positiver Fluss in Richtung des negativen Pols.

Diese Gleichung beschreibt den Fluss durch einen beliebigen Körper, der genaue Diffusionspfad wird nicht beachtet. Möchte man den Fluss durch Korngrenze und Korn getrennt betrachten, wird über die genannte Gleichung der Fluss durch das Korn beschrieben. Korngrenzen in einer dünnen Schicht wurden in diese Überlegungen von Ho und Howard mit einbezogen [39, 125]. Hiernach wird der Fluss durch die Korngrenzen  $J_{KG}$  über die Gleichung

$$J_{KG} = \frac{c_{KG} D_{KG}}{k_B T} \frac{\delta}{d} e \rho j Z_{KG}^* \quad (2.14)$$

aus der mittleren Korngröße  $d$ , der effektiven Korngrenzbreite  $\delta$  (üblicherweise angenommen als ca. 1 nm [39]) und den Entsprechungen der bereits bekannten Größen für die KG berechnet. Das Verhältnis aus KG-Fluss  $J_{KG}$  und Korn-Fluss  $J_K$  berechnet sich damit über

$$\frac{J_{KG}}{J_K} = \frac{c_{KG}}{c_{vol,K}} \frac{\delta}{d} \frac{D_{KG}}{D_K} \frac{Z_{KG}^*}{Z_K^*} \quad (2.15)$$

aus den Verhältnissen der unterschiedlichen Größen. Ist dieses Verhältnis größer eins, ist der Transport in den KG dominant, ist er kleiner, sind die Körner der bevorzugte Emig-Pfad.

Wie im letzten Abschnitt ersichtlich stellt die Emig bereits im einphasigen, polykristallinen Material ein komplex zu beschreibendes Problem dar. Betrachtet man nun ein mehrphasiges System wird zusätzlich jede Materialkonstante in Gleichung 2.11 nicht nur Temperatur-, sondern auch Phasen- und damit Ortsabhängig. Die Beschreibung eines Emig-induzierten Teilchenstromes in einem solchen System stellt somit ein hochgradig gekoppeltes und damit komplexes Problem dar, wie auch an anderer Stelle ausgeführt [126].

### 2.5.1. Elektromigration von Eisen

Die Emig von Fe wurde bisher nur von Hering und Wever beschrieben [127]. Hier wurde in makroskopischen Proben in  $\gamma$ -Fe im Temperaturbereich von 906 bis 1385 °C mit Hilfe einer Markermethode ein Teilchenfluss in Richtung des negativen Pols festgestellt. Bei Stromdichten im  $\text{kA}/\text{cm}^2$ -Bereich wurde eine effektive Ladung von  $Z^* = 2 \pm 1$  festgestellt.

### 2.5.2. Einfluss von Fremdatomen

Das bezüglich Emig bestuntersuchte binäre Materialsystem ist Aluminium-Kupfer auf Grund seiner hohen Bedeutung für die Mikroelektronik. Leiterbahnen wurden über lange Zeit aus Al gefertigt und die Bildung von Poren und Hügeln durch Emig stellte ein großes Problem dar. Von Armes et al. wurde zuerst beschrieben, dass durch eine Beimischung von wenigen Atomprozent Cu die Resistenz gegen Emig-induziertes Leiterbahnversagen deutlich erhöht werden



kann [128]. Spätere Untersuchungen bestätigten diese Beobachtung [40, 129–134].

Ein Modell für den Mechanismus dieser erhöhten Resistenz lieferten Dekker et al. [135], nach dem es zu einer Umkehr des Stromes der Matrixatome kommen kann. Der Mechanismus setzt eine Verdünnung der gelösten Atome voraus, die groß genug ist, um Clusterbildung ausschließen zu können. Ist dann die Bindungsenergie zwischen Leerstellen, welche durch die gelösten Atome vermehrt auftreten, groß, oder die Sprungrate von Leerstellen in der Nähe der gelösten Atome beschleunigt, bewegen sich diese beiden zusammen in Richtung der Triebkraft. Da das Gitter konstant bleibt, führt dies zu einem rückwärts gewandten Beitrag zum Teilchenfluss. Dieser Rückfluss kann nach den Berechnungen auftreten, falls die durch die Emig wirkenden Kräfte auf die gelösten Atome doppelt so hoch sind wie auf die Matrixatome.

Der vollständige Mechanismus der verzögerten Emig der Matrixatome funktioniert in diesem Modell wie folgt: Am Anfang ist Cu an KG und GF in gelöster Form und als Ausscheidungen segregiert. Wird der Strom eingeschaltet, driften die gelösten Atome entlang der Pfade der höchsten Migrationsgeschwindigkeit und führen so zur Auflösung der Ausscheidungen an der Kathodenseite der Leiterbahn. Dieser Cu-Drift führt zu einer Verlangsamung oder sogar einer Umkehr des Al-Flusses. Dadurch ist der Netto-Fluss zu gering, als dass die Bildung von Emig-Artefakten beobachtet werden könnte.

Sind die Ausscheidungen aufgelöst, verarmt das Cu auf der Kathodenseite sehr schnell, der Al-Fluss wird stärker und die Bildung von Poren und Hügeln setzt ein.

### 2.5.3. Elektromigration von C in Fe

Die effektive Ladung von C in Fe wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen untersucht. Dabei ist die Zahl der Arbeiten an Austenit ( $\gamma$ -Fe) deutlich höher [136–139] als die der Untersuchungen in  $\alpha$ -Fe [140–142].

In Letzterem wurden zuerst von Bibby und Youdelis Untersuchungen nahe der Phasenübergangstemperatur durchgeführt. Dabei wurde eine effektive Ladung von  $Z^* = 5,3$  beobachtet [136]. Eine umfangreichere Studie von Nakajima und Hirano [141] zeigte einen Abfall der gemessenen effektiven Ladung von 12,2 auf 3,6 im Temperaturbereich von 550 bis 850 °C sowie die Unabhängigkeit von der gewählten elektrischen Stromdichte  $j$ . Dabei wurde für die gewählte C-Konzentration von 0,047 at % die Funktion

$$Z^* = 3110 \frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{Fe} + \text{C}}} \quad (2.16)$$

in Abhängigkeit der Änderung des spezifischen Widerstands  $\Delta\rho$  durch den gelösten C sowie des gesamt-spezifischen Widerstands der Legierung  $\rho_{\text{Fe} + \text{C}}$  an die Messdaten angepasst. Die

Daten können in schlechterer Näherung auch durch die C-abhängige Funktion

$$Z^* = z + \frac{c_{\text{Fe}}}{c_{\text{C}}} \frac{\Delta \rho_{\text{C}}}{\rho_{\text{Fe} + \text{C}}} \frac{m^*}{|m^*|} \quad (2.17)$$

nach Fiks [121] und Huntington und Grone [122] beschrieben werden [141]. Die Fe- und C-Konzentration muss in at. % eingesetzt werden. Der Bruch der effektiven Massen  $m^*$  der Ladungsträger in der Legierung gibt das hier positive Vorzeichen, die tatsächliche Ladung  $z$  wurde für C in  $\alpha$ -Fe als näherungsweise null bestimmt [141].

Der temperaturabhängige Wert der effektiven Ladung am Phasenübergang wurde ebenfalls von Nakajima gemessen [142]. Jenseits der Phasengrenze zeigt sich oberhalb eines Grenzwertes in der Stromdichte von  $500 \text{ A/cm}^2$  [138] eine mit der Temperatur konstante, positive effektive Ladung [138, 139]. Je nach Autor ist diese unabhängig von der C-Konzentration [136, 137, 139] oder zeigt einen leichten Anstieg mit steigendem C-Gehalt [138].

#### 2.5.4. Bewegung von Ausscheidungen

Zuerst wurde die Migration von Einschlüssen in thermischen Gradienten von Barnes und Mazey [143] an kleinen Heliumblasen in Cu-Folie beobachtet. Später folgten erste theoretische Überlegungen zur Bewegung von sphärischen und zylindrischen Einschlüssen in elektrischen und thermischen Gradienten, welche von Ho 1970 veröffentlicht wurden [144]. Dort und in späteren Arbeiten [145, 146] ging es primär um die Bewegung von Poren in Emig-Experimenten, obwohl die Überlegungen von Ho bereits einen festen Marker als Einschluss beinhalten [144]. Die Simulation mit Hilfe der Phase-Field-Methode von Bewegung und Verformung von solchen Einschlüssen in dünnen metallischen Schichten ist bis heute Thema der aktuellen Forschung [147–149], wobei die Prämisse immer ein deutlicher Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit von Matrix und Einschluss ist.

Ein atomistisches Modell für die Migration von sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen in Al-Leiterbahnen lieferten Ma und Suo [150]. In diesem werden Cu-Atome durch die Emig-Kräfte aus einer Grenzflächenschicht zwischen Matrix und Ausscheidung herausgelöst. Um das lokale Gleichgewicht wieder herzustellen, würde das  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Korn ein Cu-Atom in diese Grenzfläche spenden, die verbleibenden Al-Körner würden an die Matrix abgegeben werden, um die Stöchiometrie wieder herzustellen. Werden Cu-Atome an der anderen Seite der Ausscheidung antransportiert, erfolgte der Prozess parallel mit umgekehrten Richtungen. Als Konsequenz würde sich die Grenzflächenschicht in Richtung des Korns verschieben. Das gelöste Cu-Atom hinterließe eine Leerstelle, die durch eine Verschiebung der Ausscheidung in die Gegenrichtung bewirkt würde. Damit wäre das Gleichgewicht wieder hergestellt, es gäbe keine neuen Leerstellen oder interstitielle Atome. Als Konsequenz verschiebt sich die gesamte

Ausscheidung in Richtung der Kathode und damit entgegen der Flussrichtung des Cu, wobei die sphärische Form unverändert bleibt. Die Autoren schreiben allerdings selber, dass keine experimentellen Daten verfügbar wären, um sie mit ihrem Modell zu vergleichen.

Experimentelle Veröffentlichungen zu diesem Thema zeigen keine Migration von Ausscheidungen [133] oder können sie nur in sehr seltenen Fällen (eine von 197 beobachteten Ausscheidungen bewegte sich) beobachten [151].

## 2.6. Weitere Materialparameter

### 2.6.1. Temperaturabhängige Materialparameter

Die tatsächliche Temperatur der Leiterbahnen ist eine nicht direkt messbare, sowie stark mit den Materialparametern gekoppelte Einflussgröße. Um sie zumindest näherungsweise zu ermitteln, wurden in der vorliegenden Arbeit Simulationsrechnungen mit der Methode der Finite Elemente (FE) durchgeführt.

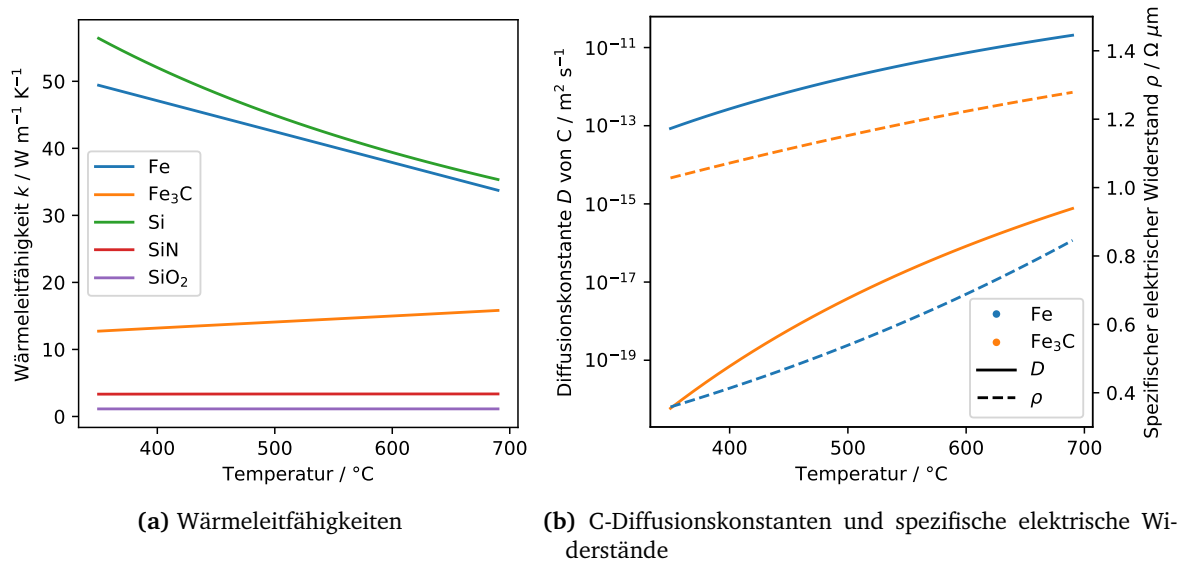
Dafür, aber auch für vergleichende Berechnungen sind durch kontinuierliche Funktionen beschriebene temperaturabhängige Materialparameter vonnöten. Dabei muss die beschreibende Funktion nicht unbedingt die physikalischen Zusammenhänge korrekt beschreiben, eine möglichst genaue Anpassung des Kurvenverlaufs an die Materialparameter ist hinreichend. Die in dieser Arbeit verwendeten Kurvenanpassungen finden sich im Anhang C, die angepassten Funktionen sind für den relevanten Temperaturbereich in Abbildung 2.3 gezeigt. Die Quellen für die Messdaten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Diffusionskonstanten  $D_C$  für C in Fe [110] und in  $\text{Fe}_3\text{C}$  [152] folgen dabei der Gleichung

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right). \quad (2.18)$$

mit  $k_B$  als Boltzmannkonstante und  $Q$  als Aktivierungsenergie. Diese ist in beiden Fällen zusammen mit dem Faktor  $D_0$  in den Quellen angegeben. Ebenfalls direkt als Funktion der Literatur entnommen werden konnten der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  und die thermische Leitfähigkeit  $k$  des Eisens [157]. Für  $\text{Fe}_3\text{C}$  wurde  $\rho$  über die reziproke elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  berechnet, welche an Messdaten von Umemoto et al. [153] angepasst wurde. Für die Wärmeleitfähigkeit des gleichen Materials liegen keine Messdaten in der Literatur vor, daher wurde sie über das Wiedemann-Franzsche Gesetz [158] abgeschätzt. Dieses gilt für

**Tabelle 2.1.:** Literaturangaben für die temperaturabhängigen Materialparameter. Die Si-Phasen sind Bestandteile des Substrates.

	Fe	$\text{Fe}_3\text{C}$	Si	SiN	$\text{SiO}_2$
$k$	[157]		[154]	[155]	[156]
$\rho$	[157]	[153]			
$D_C$	[110]	[152]			



**Abbildung 2.3.:** Auftragung der Verläufe unterschiedlicher temperaturabhängiger Materialparameter, angepasst an veröffentlichte Messdaten [110, 152–156] oder gemäß der dort angegebenen, bereits angepassten Funktion [157]. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit des Zementits ergibt sich aus dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz und somit aus der elektrischen Leitfähigkeit.

Metalle und setzt damit die elektronische Wärmeleitung als dominant voraus. Da Zementit keramischen Charakter hat und die elektronische Wärmeleitfähigkeit somit geringer ausfällt, stellt diese Berechnung mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Überschätzung der Realität dar. Für alle anderen Kurven wurden analytische Funktionen möglichst gut im relevanten Bereich angepasst.

Der direkte Vergleich der Kurvenverläufe in Abbildung 2.3a zeigt bereits, dass die SiN und SiO<sub>2</sub> Schichten die größten Wärmewiderstände im System sind. Außerdem werden Zementitausscheidungen mit höherem spezifischen elektrischen und thermischen Widerstand eine Stelle mit erhöhter Joulescher Wärme und Wärmeaufstau darstellen.

### 2.6.1.1. Einfluss von Kohlenstoff auf den elektrischen Widerstand von Eisen

Der Einfluss von gelöstem C auf den elektrischen Widerstand von Fe wurde im Tieftemperaturbereich von Wagenblast et al. [159] und im breiteren Temperaturspektrum von Swartz et al. [160] untersucht. Im Temperaturbereich von 4,2 K wurde von Ersteren eine Erhöhung des Widerstands um  $\Delta\rho = 4,9 \mu\Omega\text{cm/at. \%}$  in Abhängigkeit des C-Gehalts gemessen, was im Bereich der Ungenauigkeit der zweiten Veröffentlichung liegt, in der ein Wert von  $4,5 \pm 0,6 \mu\Omega\text{cm/at. \%}$  ermittelt wurde. In dieser Arbeit wurde mit Drähten von mehreren hundert Mikrometer Durch-

messer gearbeitet, daher wird von polykristallinem Material ausgegangen. Die Daten wurden der Veröffentlichung entnommen und mit einem Polynom vierten Grades angepasst (siehe Anhang C ). Demnach kann die Änderung des elektrischen Widerstands  $\Delta\rho$  pro gelöster Menge C in at % in einem Temperaturbereich von 0 bis 950 K näherungsweise über die Gleichung

$$\Delta\rho = (4,45 + 0,01T - 3,13 \cdot 10^5 T^2 + 4,14 \cdot 10^{-8} T^3 - 2,23 \cdot 10^{-11} T^4) \cdot 10^{-8} \Omega\text{m/at\%C} \quad (2.19)$$

beschrieben werden. Der neue spezifische Widerstand berechnet sich dann über

$$\rho_{\text{Fe+C}} = \rho_{\text{Fe}} + \Delta\rho \quad (2.20)$$

### 2.6.2. Elastische Konstanten

Eine gute Zusammenfassung über die unterschiedlichen Messwerte der elastischen Konstanten für Eisen gibt Cantara et al. [161]. Hier wurden Messungen der elastischen Konstanten für Ferrit aus den Jahren 1931 bis 2006 zusammengetragen. Im Folgenden wurden die Mittelwerte aus diesen Ergebnissen verwendet:  $c_{11} = 230,7 \pm 1,9 \text{ GPa}$ ,  $c_{12} = 135,4 \pm 8,0 \text{ GPa}$  sowie  $c_{44} = 115,0 \pm 2,3 \text{ GPa}$ .



## 3. Methoden

### 3.1. Probenherstellung

Sämtliche Proben sind Eisendünnschichten mit variierendem Kohlenstoffgehalt und wurden per Argonstrahlputtern in einer Kaufmannquelle hergestellt. Als Target diente ein gewalztes Blech aus mehrfach umgeschmolzenem und entgastem Elektrolyteisen. Dieses Blech wurde bereits in der Dissertation von Marie Tiegel [162] verwendet und von ihr mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) vermessen. Dabei wurde eine über alle Elemente aufsummierte Verunreinigung von bis zu  $38,3 \pm 20$  ppm gemessen<sup>1</sup>. Im aufgenommenen Tiefenprofil waren keine Schwankungen detektierbar. Das vorliegende Fe ist dementsprechend, im Vergleich zu anderen verfügbaren Fe-Arten wie zum Beispiel ARMCO-Fe, mit einer maximalen Reinheit von 99,9 % [163] sehr rein.

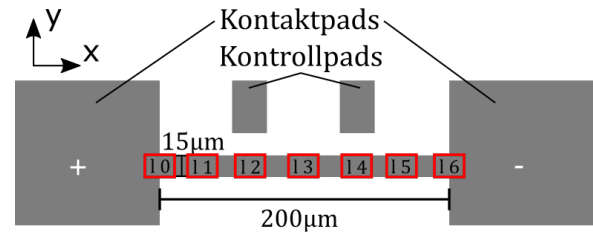
Die verwendeten, von der Firma *CrysTec* bezogenen Substrate sind in Quadrate einer Seitenlänge von 10 mm geschnittene, (100) orientierte Silizium (Si) Einkristalle mit einer Dicke von  $525 \mu\text{m}$ . Die Oberflächen wurden mit einer 30 nm Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ )- und 140 nm Siliziumnitrid ( $\text{SiN}$ )-Schicht überzogen und einseitig poliert. Letztere bildet nicht nur eine amorphe Oberfläche für das Aufwachsen der Fe-Schicht, sondern verhindern mit ihrer hohen chemischen Stabilität auch die Bildung von  $\text{FeSi}$ , wie es bei hohen Temperaturen beobachtet wurde [164].

Das verwendete Sputtergas Argon hat eine Reinheit von 99,999 %. Die Probenherstellung erfolgte bei einem Hintergrunddruck zwischen  $7,9 \cdot 10^{-9}$  und  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Der Arbeitsdruck lag im Bereich von  $10^{-5}$  mbar. Strom und Spannung am Emissionsfilament betrugen bei allen Proben 20 mA und 600 V, woraus eine Sputterleistung von 12 W folgt. Die am Beschleunigungsgitter anliegende Spannung betrug 200 V. Die Kohlenstoffkonzentration der Probe wurde variiert, indem Graphitstreifen unterschiedlicher Breite auf das Target geklemmt wurden. Die Probentemperatur während des Sputterprozesses wurde stichprobenartig mit einem am Probenhalter montierten Thermoelement überprüft und erreicht bis zu  $120^\circ\text{C}$ . Mit der Optimierung solcher Filme mit variiertem Kohlenstoffanteil und unterschiedlichen Substrattemperaturen befasste sich Moritz Roscher ausgiebig in seiner Masterarbeit [165].

Die Strukturierung der Proben für Elektromigrationsexperimente wurde von Mike Kanbach

<sup>1</sup> Die Elemente H, C, N, O und F sind dabei nicht detektierbar.

**Abbildung 3.1.:** Skizze der lithographierten Probengeometrie mit markierten Kontroll- und Kontaktpads. Die roten Rechtecke kennzeichnen die Positionen der systematischen REM-Aufnahmen mit den entsprechenden Bezeichnungen.



im Reinraum des Instituts für Röntgenphysik per Elektronenstrahlolithographie vorgenommen. Der verwendete Lack war ein auf PMMA basierender Positivlack. Ein Ausschnitt mit den relevanten Bemaßungen der Leiterbahnen ist in Abbildung 3.1 gezeigt, eine vollständige Skizze der Probengeometrie findet sich in Abbildung B.1. Die abgebildeten Kontrollpads ermöglichen den Vergleich von Mikrostrukturen mit und ohne Strom bei ansonsten vollständig gleichen Bedingungen.

Nach dem Ablösen der nicht zur Leiterbahn gehörenden Schichtanteile im Acetonbad und anschließender Reinigung der Proben in Isopropanol folgte eine Auslagerung bei 465 °C für 4 h unter Hochvakuumbedingungen zur Defektreduzierung und Stabilisierung der Kornstruktur. Diese Temperatur entspricht einer homologen Temperatur von etwa 0,4.

Die anschließende Vermessung der Schichtdicke wurde an einem Profilometer *Dektak 150* der Firma *Veeco* vorgenommen. Der Spitzenradius betrug 12,5 µm, die Anpresskraft betrug 10 mg. Es wurden mindestens vier Profile pro Leiterbahn vermessen, um mögliche Dickeninhomogenitäten über die Probe zu berücksichtigen. Der zur Berechnung von Stromdichten herangezogene Wert ist der Mittelwert, die angegebene Ungenauigkeit die Standardabweichung über alle Einzelmessungen.

## 3.2. Charakterisierungsmethoden

### 3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie

Der Hauptteil der Probenuntersuchungen fand im Rasterelektronenmikroskop (REM) Nova NanoSEM 650 der Firma FEI statt. Der Concentric Backscattered (CBS) Detektor liefert hier einen überlagerten Orientierungs- und Phasenkontrast [166], womit er sehr gut für die Abbildung von Mikrostrukturen geeignet ist. Kontrollaufnahmen mit Sekundärelektronen (SE) zum Einordnen von Oberflächenartefakten wurden mit dem Everhart-Thornley Detektor (ETD) im feldfreien Modus und dem In-Lens Detektor im Immersionsmodus des Mikroskops angefertigt. Elementverteilungen wurden mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Phasenzuordnungen und Texturuntersuchungen an einzelnen Körnern erfolgten mit Elektronenrückstreubeugung (Electron BackScattered Diffraction (EBSD)).



**Tabelle 3.1.:** Rasterrezept zur systematischen Aufnahme von Mikrostrukturmikrographen auf Elektromigrationsleiterbahnen. Der Startpunkt für diese Folge ist immer bei nach oben gedrehten Kontrollpads und horizontal ausgerichteter Leiterbahn die obere linke Ecke zwischen Leiterbahn und Kontaktpad (siehe Abbildung 3.1).

Verschiebung in	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6
x / $\mu\text{m}$	0	31,3	31,2	37,5	37,5	31,3	31,2
y / $\mu\text{m}$	-7,5	0	0	0	0	0	0

### 3.2.1.1. Mikrostrukturanalyse

Zur Abbildung von Mikrostrukturen im verwendeten Materialsystem haben sich im feldfreien Modus eine Beschleunigungsspannung von 15 kV und eine Spotgröße von 4, im Immersionsmodus eine Spotgröße von 3,5 herausgestellt<sup>2</sup>.

Mikrographien auf Elektromigrationsleiterbahnen wurden systematisch aufgenommen. Eine Übersichtsaufnahme mit 259  $\mu\text{m}$  Bildbreite und einer korrespondierenden Auflösung von 4096 Pixeln wurden auf allen Leiterbahnen aufgenommen. Aufnahmen mit 10.000-facher Vergrößerung und einer Auflösung von 1536  $\times$  1103 Pixeln an den immer gleichen Stellen<sup>3</sup> geben Detailinformationen. Aufnahmen mit 65.000-facher Vergrößerung auf einem Kontrollpad geben Auskunft über mögliches Kornwachstum in der Probe ohne Einfluss von elektrischen Strömen. Letztere wurden in den meisten Fällen durch Übereinanderlegen qualitativ ausgewertet sowie stichprobenartig quantitativ. Hierzu wurden fünf zufällige Linien durch die Bilder gelegt, entlang derer die Körner unter Verwendung der Fiji-Software [167] digital nachgezeichnet wurden. Die Software ermittelt daraus die Kornfläche, relative Position im Bild und maximale Ausdehnung in x- und y-Richtung. Zusätzlich wurde in die eingezeichnete Fläche eine Ellipse gefittet und Hauptachsenlängen sowie -winkel ausgegeben, was im Fall von ungleichmäßigem Kornwachstum die Analyse einer möglichen Vorzugswachstumsrichtung erlaubt.

Quantitative Untersuchungen von Änderungen in der Mikrostruktur an ein und demselben Ort wurden mit Hilfe des Programms Inkscape vorgenommen. Hierbei wurden die Mikrographen exakt übereinander gelegt, um die Messung von Änderungen zu vereinfachen. Auch hier wurden jeweils Kornfläche sowie maximale Ausdehnung und Position in x- und y-Richtung bestimmt.

<sup>2</sup> Die Spotgröße ist der am Gerät einstellbare Blendendurchmesser. Die daraus folgenden Strahlströme sind in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung und verwendeter Aperturblende im Gerätehandbuch tabelliert.

<sup>3</sup> Die relativen Koordinaten dieser Bilder entlang der Leiterbahn finden sich in Tabelle 3.1, die entsprechenden Stellen wurden in Abbildung 3.1 mit roten Rechtecken markiert.

### 3.2.1.2. EDX

Beim EDX werden durch den primären Elektronenstrahl erzeugte charakteristische Röntgenstrahlen des Probenmaterials untersucht. Die Signaltiefe wächst dabei mit der verwendeten Beschleunigungsspannung des Primärstrahls. Damit möglichst viel des interagierenden Volumens in der Probe und nicht im Substrat liegt, sollte die Beschleunigungsspannung möglichst niedrig gewählt werden.

Die von der Energie des einfallenden Elektronenstrahls  $E_0$  abhängende Emissionstiefe von Röntgenstrahlen  $z_x$  in nm berechnet sich aus der modifizierten Kanaya-Okayama-Gleichung

$$z_x = 27,6 \cdot \left( \frac{A_M}{Z^{0,89} \rho_D} \right) (E_0^{1,67} - E_c^{1,67}) \quad (3.1)$$

mit  $A_M$  als atomare Masse,  $Z$  als Ordnungszahl und  $\rho_D$  als Dichte des Matrixelements und  $E_c$  als kritische Anregungsenergie der charakteristischen Röntgenstrahlung des zu untersuchenden Elements. Die konstanten Werte sind dabei im Prinzip materialabhängig, liefern aber in ihrer dargestellten Form für die meisten Elemente eine hinreichend genaue Abschätzung [168]. Die kritische Anregungsenergie  $E_c$  beeinflusst auch die minimal zu wählende Beschleunigungsspannung, da zur Anregung ein Überpotential  $U$  von

$$U = \frac{E_0}{E_c} > 1 \quad (3.2)$$

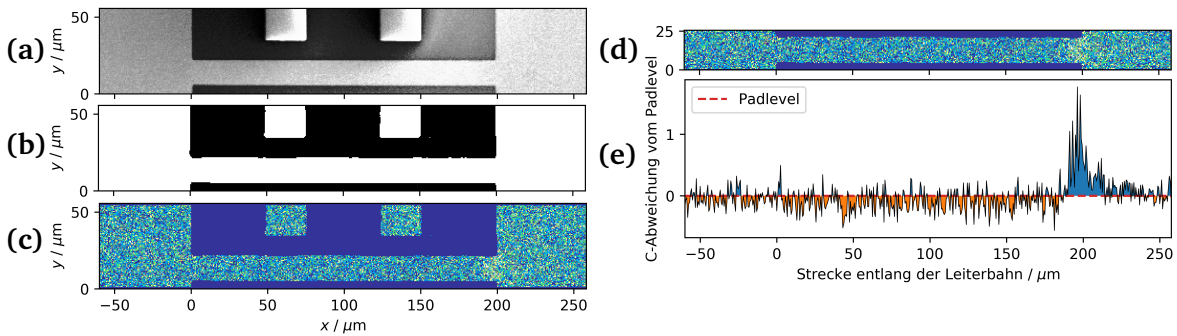
gewählt werden muss [168]. Als Faustregel für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird ein Faktor von 2 empfohlen.

Für die im Probensystem verwendeten Elemente wurden die Anregungsenergien  $E_c$  in Tabelle 3.2 aufgeführt. Diese zeigen, dass eine Anregungsspannung von 5 kV den Ansprüchen genügt. Mit dieser wird, wie in der Tabelle aufgeführt, die Schichtdicke von  $\leq 110$  nm durchstrahlt, ohne zu tief in darunter liegende Schichten einzudringen. Da die maximal untersuchte Schichtdicke bei etwa 150 nm liegt, genügt diese Beschleunigungsspannung der Probe.

Die verwendete Hardware war ein *Oxford Xmax 80 EDS* System, die Steuerung und Erstausswertung erfolgte mit der zugehörigen *INCA* Software.

**Tabelle 3.2.:** Kritische Anregungsenergien  $E_c$  für die im Probensystem aufzufindenden Elemente zusammen mit den daraus berechneten maximalen Emissionstiefen  $z_x$ , ausgehend von einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einer Fe-Matrix. Die Anregungsenergien entsprechen, wenn nicht anders angegeben, den  $K\alpha$ -Linien des Elements.

Element	C	Fe	Si	N	O
$E_c$ / keV	0,2774	0,7048 ( $L\alpha$ )	1,7398	0,3924	0,5249
$z_x$ / nm	157	152	131	156	155



**Abbildung 3.2.:** Ablauf der EDX-Auswertung am Beispiel einer Messung auf Leiterbahn 34b nach 20 min auf  $550^\circ\text{C}$  und  $3\text{ MA}/\text{cm}^2$ . Das SE-Bild der Messposition (a) wird in eine binäre Grafik (b) umgewandelt. Mit dieser wird das EDX-Signale bearbeitet, sodass alle nicht zur Probe gehörigen Abschnitte auf Null gesetzt werden (c). Aus diesem Bereich wird die Leiterbahn ausgeschnitten (d) und in ein Linearprofil umgewandelt, das auf die Standardabweichung der Kontrollpads normiert ist. Deren Mittelwert wird als Nullwert definiert.

Zur qualitativen Untersuchung der Kohlenstoffbewegung wurden zweidimensionale Elementverteilungen, sogenannte EDX-Maps, über die Leiterbahn einschließlich des näheren Kontaktpadbereichs und ausschnittsweise der Kontrollpads vorgenommen. Die horizontale Feldbreite der Maps betrug in den meisten Fällen  $319\mu\text{m}$ . Um die durch die Messung verursachte Oberflächenkontamination in Form von durch den Strahl deponiertem Kohlenstoff so gering wie möglich zu halten, wurde die Verweildauer möglichst kurz gewählt und jede Map damit bis zu 40 mal aufgenommen. Bei der gering gewählten Beschleunigungsspannung liegt die räumliche Auflösung der Röntgenquantenemission für charakteristische Energien von  $E_c = 0,713\text{ keV}^4$  bei etwa  $150\text{ nm}$  [169]. Bei noch kleineren charakteristischen Energien verfeinert sich die Auflösung weiter, so dass bei Kohlenstoff mit einer charakteristischen Energie von  $0,2774\text{ keV}$  eine räumliche Präzision unter dem genannten Wert erwartet werden kann. Die Analyse der Maps erfolgt mit einem selbstgeschriebenen Python-Skript. Da das Fe stärker SE emittiert als das darunter liegende SiN (siehe Abbildung 3.2a), kann das damit erzeugte Bild in eine binäre Maske für die Maps umgewandelt werden (siehe Abbildung 3.2b). Diese Maske kann, falls nötig, per Hand angepasst werden. Mit dieser wird das EDX-C-Signal maskiert, so dass Regionen in der Messung, die nicht zur Probe gehören, nicht in die Ergebnisse einfließen (siehe Abbildung 3.2c). Anschließend wird ein Bereich von 8 Pixeln um die Leiterbahn ausgeschnitten (siehe Abbildung 3.2d). Vereinzelte Ausreißer werden auf den Mittelwert der sie umgebenden Messpunkte gesetzt. Senkrecht zur Stromrichtung werden die Pixelwerte aufsummiert und durch die Anzahl der Pixel, die ungleich Null sind, geteilt. Auf diese Weise erhält man ein Kohlenstoffspektrum entlang der Leiterbahn. Um die Spektren untereinander

<sup>4</sup> Dies entspricht dem Bereich der Fe  $L_3$  bis  $M_5$ -Linien.

vergleichbar zu machen, wird das in den Kontrollpads gemessene Niveau als Nullwert definiert. Anschließend erfolgt eine Normierung der Daten auf die Standardabweichung des in den Kontrollpads gemessenen Signals, da dies dem Rauschlevel und damit einer Konstante über alle Messungen entspricht (siehe Abbildung 3.2e).

### 3.2.1.3. EBSD

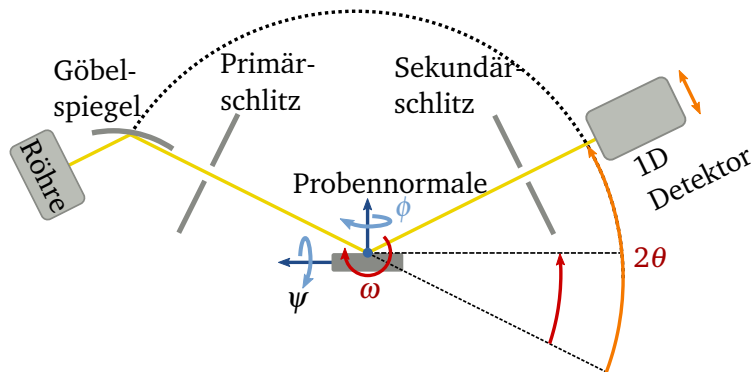
Die EBSD wurde benutzt, um Phasenzuordnungen und kristallographische Orientierungen im Mikrometerbereich zu bestimmen. Verwendet wurde ein *hkl Nordlys* Setup von *Oxford Instruments* mit dem Softwarepaket *CHANNEL 5*. Zur Anpassung wurden der Software in der Datenbank *HKLphases* gelistete Strukturen von Zementit [170], Ferrit [171] sowie eine aus den Messergebnissen der Gitterkonstanten erstellte Struktur für tetragonal verzerrtes Ferrit (siehe dazu Kapitel 4.4) freigegeben. In der Nachbearbeitung der Messdaten mit der zum Messaufbau gehörenden Software *Tango* wurden einzeln indizierte Pixel als Ausreißer entfernt und fehlende Datenpunkte aufgefüllt, sofern sie mindestens 6 gleich indizierte Nachbarpixel aufwiesen. Polfiguren wurden mit der Software *Mambo* direkt aus den Messdaten erstellt.

Korngrößen unter 80 nm waren im verwendeten Probensystem durch die Überlagerung der Kikuchilinen verschiedener Körner gar nicht oder nur mit einem einzelnen Messpixel auflösbar, was aber bewusst genutzt wurde: Durch die Wahl einer Schrittgröße größer als die mittlere Korngröße des nanokristallinen Gefüges war es möglich, nur solche Körner zu messen, die deutlich größer waren als der mittlere Korndurchmesser.

Zur Abschätzung des Kohlenstoffanteils, der minimal in der Probe enthalten sein muss, wurden Karten mit 50 nm Auflösung an zufällig gewählten Stellen des ausgelagerten Gefüges aufgenommen und aus ihnen der Zementitflächenanteil bestimmt. Die angegebene Ungenauigkeit entspricht der Differenz zwischen gemessenem Maximal- und Minimalwert aus mehreren Messungen. Der zur Bildung dieser Menge von Carbid benötigte Kohlenstoffanteil entspricht dann einem Viertel des gemessenen Flächenanteils. Die sehr hohe Messauflösung führte zu einer Vielzahl von einzelnen indizierten Ferrit-Pixeln. Diese wurden aber in der Nachbearbeitung als Ausreißer entfernt, da keine passenden Indizierungen in der Nachbarschaft auffindbar waren.

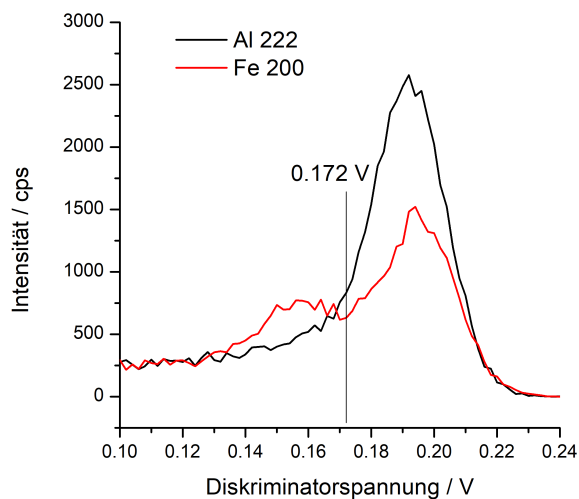
### 3.2.2. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wurde in dieser Arbeit zu drei Zwecken genutzt: Zur Überprüfung auf detektierbare Fremdphasen, Bestimmung der globalen Textur sowie Vermessung der exakten Gitterkonstanten der Fe-Dünnschichten. Die ersten beiden Messungen wurden stichprobenartig an verschiedenen Proben vorgenommen. Da es sich hierbei um ein Standardverfahren handelt, sei für weitere Informationen auf die Literatur verwiesen (z.B. [172]). Die



**Abbildung 3.3.:** Schematischer Aufbau des verwendeten *Bruker D8 Discovery* Röntgendiffraktometers zur Veranschaulichung der Winkelkonventionen. Bearbeitete Reproduktion, mit freundlicher Genehmigung von Niklas Weber, Institut für Materialphysik.

**Abbildung 3.4.:** Messungen der Intensitäten bei unterschiedlichen Diskriminatorspannungen auf einem Fe (200) und Aluminium (222) Reflex mit Kupferstrahlung. Bei der Messung auf dem Fe-Reflex zeigt sich ein durch Röntgenfluoreszenz verursachter Peak im unteren Energiebereich, der mit der Wahl einer unteren Diskriminatorspannung von 0,172 V ausgeblendet werden kann. Dies führt zu einem deutlichen Abfall des Hintergrunds.



Bezeichnungen der Goniometerwinkel sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die Gitterkonstanten wurden unter iterativem Wechsel von Messungen und Optimierung der Position auf das Peakmaximum in  $2\theta$  und  $\psi$  um die theoretisch zu erwartenden Reflexpositionen des kubisch raumzentrierten Fe-Gitters vermessen.

Da Einkristalle im Reziprokraum sehr scharfe, dünne Schichten, jedoch auf Grund der deutlich kürzeren kohärenten Länge im Gitter sehr breite Reflexe aufweisen, kann das Überstrahlen des Fe (200) Reflexes durch den Silizium (400) Reflex bei  $\psi = 0$  durch ein Verkippen der Probe um  $1^\circ$  in  $\omega$  gegen die ideale Bragg-Bedingung von  $\theta = \omega$  verhindert werden.

Der Hauptteil der Messungen wurde am *Bruker D8 Discovery* des Instituts für Materialphysik unter Verwendung einer Kupfer-Röhre durchgeführt. Ergänzende Kontrollmessungen fanden am PTS Goniometer der Firma *Seifert* im Kristallographisch-Mineralogischen Institut der Universität Göttingen unter Verwendung einer Cobalt-Röhre statt. Bei der Interaktion von Kup-

ferstrahlung mit Fe auftretende Röntgenfluoreszenzstrahlung wird durch die Erhöhung der unteren Grenze des Energiediskriminators von 0,110 V auf 0,172 V unterdrückt. Dieser Wert ergab sich aus einer Messung der Strahlenergieverteilung, gemessen an einem Fe (200) und Aluminium (222) Reflex, dargestellt in Abbildung 3.4. Der im Aluminiumreflex zu sehende Peak entspricht der reflektierten Strahlung, der Zusatzpeak im Fe-Signal der Fluoreszenzstrahlung.

### 3.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde, sofern nicht anders angegeben, am Philips CM 30<sup>5</sup> durchgeführt. Querschnittsproben wurden mit einem Dual-Beam-REM präpariert<sup>6</sup>. Aus diesen konnte der Schichtwachstumsmodus ermittelt werden. Plane-view TEM Proben wurden direkt auf SiN-Gitter gesputtert und anschließend der gleichen Auslagerungsprozedur unterzogen wie zu vergleichende Proben. Diese dienten zur Validierung der Mikrostrukturuntersuchungen mit dem CBS-Detektor sowie zur lokalen Phasenanalyse per Selected Area Diffraktion (SAD).

## 3.3. Elektromigrationsexperimente

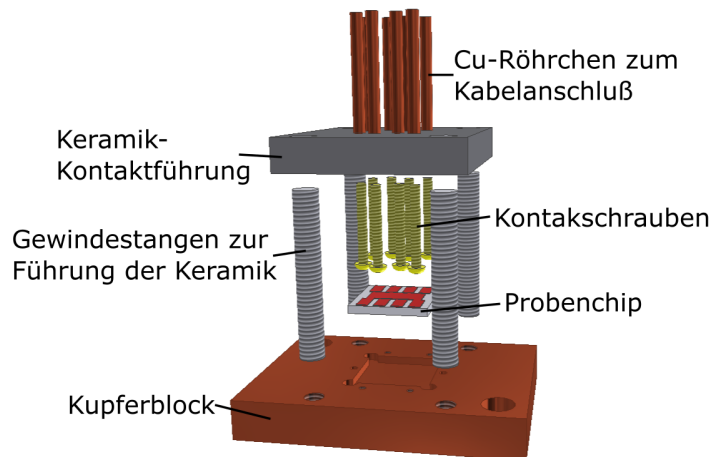
Die Elektromigrationsexperimente fanden in einer speziell dafür aufgebauten UHV-Kammer mit Basisdruck von bis zu  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar statt. Die elektronische Kontaktierung erfolgte über eine im Zuge dieser Arbeit entwickelte<sup>7</sup> und im Haus gebaute Federkontaktkontaktierung (siehe Abbildung 3.5). Der Probenchip lag dabei auf einem Siliziumsubstrat in einer passenden Vertiefung eines Kupferblocks, um eine ebene Fläche mit guter Wärmeableitung zu erhalten. Dieser Cu-Block wurde auf einem Keramik-Widerstandsheizer montiert. Die Temperatur wurde dabei mit Hilfe einer *Eurotherm*-Steuereinheit über ein Thermoelement im Heizelement geregelt. Ein weiteres Thermoelement, welches nahe der Probe auf den Kupferblock geschraubt wurde, maß in bestmöglicher Näherung die Probertemperatur. Auf diesen Messwert wurde die Temperatur eingeregelt.

Die Bestromung erfolgte über eine *Keithley 6220* Präzisionsstromquelle, die Potential- und Temperaturdatenaufnahme über eine *Personal DAQ 56* Messkarte. Die Verschaltung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Spannungsteiler aus den variablen Widerständen  $R_2$  und  $R_3$  dient dabei als Überspannungsschutz für die Messkarte, welche bei  $U_2$  das über den Probenwiderstand  $R_P$  abfallende Potential aufzeichnet. Beide Widerstände sind auch in der kleinsten Einstellung um den Faktor 1000 größer als der Probenwiderstand, so dass der Strom durch

<sup>5</sup> In Zusammenarbeit mit Christine Borchers, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen.

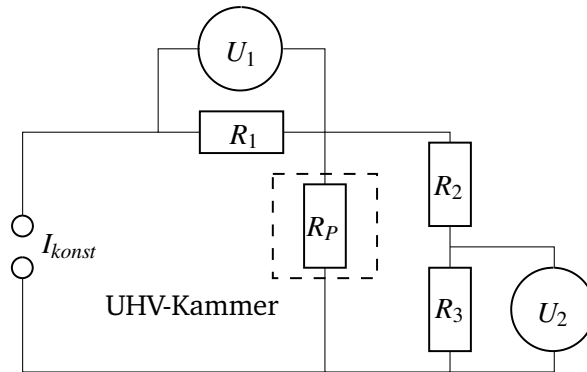
<sup>6</sup> Durchgeführt von Volker Radisch, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen.

<sup>7</sup> In Zusammenarbeit mit Tobias Schulz, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen.



**Abbildung 3.5.:** Konstruktionsaufbau der elektrischen Kontaktierung zum Elektromigrationsexperiment. Mit freundlicher Genehmigung von Tobias Schulz.

**Abbildung 3.6.:** Schaltskizze des Elektromigrationsaufbaus. Der Spannungsteiler mit  $R_2$  und  $R_3$  dient als Überspannungsschutz für die Messkarte. Über  $R_1$  wird der tatsächlich durch die Probe fließende Strom aufgezeichnet,  $R_P$  beschreibt den Probenwiderstand.



sie im Vergleich zum Probenstrom vernachlässigbar ist. Über  $R_1$  wird dieser aufgezeichnet. Die Messströme  $I_{max}$  wurden in Rampen mit Schritten  $\Delta I = I_{max}/100$  in 0,05 s pro Schritt angefahren, um ein Übersteuern über die gewünschte Stromstärke zu verhindern. Die Zeitnahme während des Versuchs erfolgte per Stoppuhr. Die tatsächliche Zeit auf maximalem Strom wurde nach den Messungen aus dem bei  $U_1$  abgegriffenen Signal ermittelt. Der Probenwiderstand  $R_P$  ergibt sich aus dem Ohm'schen Gesetz und den Zusammenhängen des Spannungsteilers über die Gleichung

$$R_P = \frac{R_1}{U_1} \frac{U_2}{R_3} (R_2 + R_3) \quad (3.3)$$

aus den Messwerten.

Der Eigenwiderstand des Aufbaus wurde bestimmt, indem ein Kupferblech anstatt einer Probe in die Kontaktierung eingesetzt wurde. Bei verschiedenen Temperaturen wurden bei unterschiedlichen Kontaktpaarungen für verschiedene Ströme die Spannungen aufgenommen und per linearem Fit in elektrische Widerstände umgerechnet. Dabei waren die Schwankun-

gen zwischen verschiedenen Kontakten höher als zwischen verschiedenen Temperaturen, so dass keine Temperaturabhängigkeit bestimmt werden konnte. Der Gesamtwiderstand wird daher aus dem Mittelwert aller Messungen mit  $1,0 \pm 0,8 \Omega$  abgeschätzt. Der Fehler umfasst auf Grund der hohen Schwankungsbreite alle Messwerte.

### 3.4. In-Situ-Heizhalter

Zur Durchführung von In-Situ Heiz- und Elektromigrationsexperimenten innerhalb des REM wurde von Tobias Schulz ein Heizhalter entworfen und konstruiert. Die Steuerelektronik wurde im Zuge dieser Arbeit in Kooperation mit Danny Schwarzbach, Denny Wagner und Thomas Pingel<sup>8</sup> entwickelt und aufgebaut.

Das Hezelement selbst ist ein Widerstandsheizer der Firma *Tectra* und wird über Akkumulatoren mit Gleichstrom versorgt. Die Regelelektronik in Form einer *Eurotherm*-Einheit greift das Signal eines auf der Heizoberfläche montierten Thermoelementes ab und regelt den Stromfluss entsprechend über einen Vorwiderstand. Die Schaltung ist mit der Erdung des REM verbunden und von jeglicher Netzspannung entkoppelt, um Störsignale im REM-Bild zu vermeiden. Der einzige Effekt des unter dem rasternden Strahl durch den Heizstrom erzeugten elektrischen Feldes ist dadurch eine Verschiebung des Bildausschnittes bei Änderung der Heizleistung, welcher mit dem Beamshift des Mikroskops leicht korrigiert werden kann.

Die Entwicklung der Temperatur in der Kammer, insbesondere am Polschuh, wurde in der Masterarbeit von Max Steinbrück untersucht [173]. Eine elektrische Kontaktierung der Probe kann durch auf die Probenkontakte geklemmte Kupferdrähte hergestellt werden.

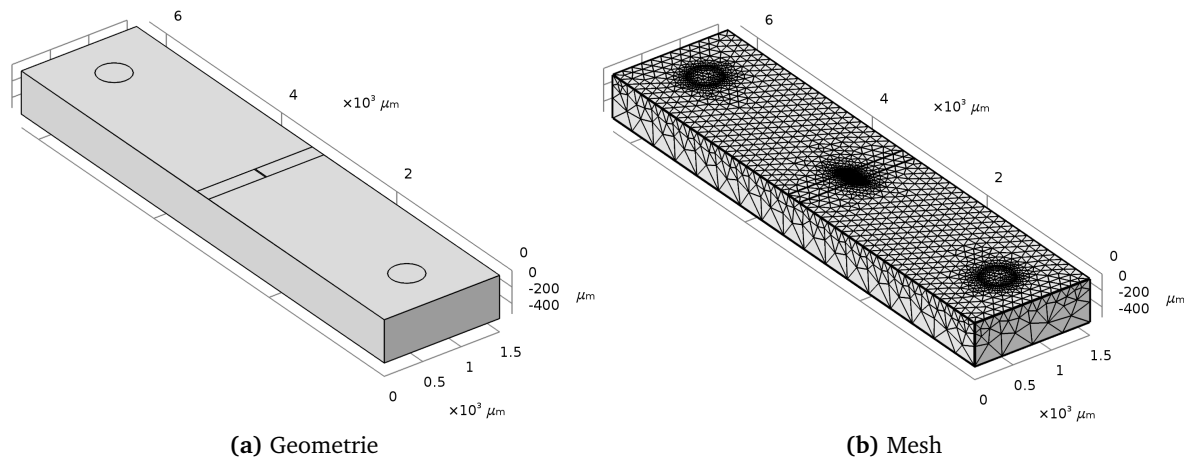
Der Aufbau wurde bis zu Probertemperaturen von 540 °C erfolgreich getestet. Das Kammervakuum von bestenfalls  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar enthält dabei allerdings noch genug Restsauerstoff, um Fe-Proben oxidieren zu lassen, so dass in dieser Arbeit von In-Situ Messungen abgesehen wurde. Für künftige Versuche bei der Fortführung des Projekts mit Nickel-Sauerstoff Proben steht der Aufbau zur Verfügung.

### 3.5. Finite-Elemente Simulation

Zur Berechnung der Temperatur- und Stromverteilungen über die Leiterbahnen wurden Simulationen mit der Finite-Elemente Software *Comsol Multiphysics 3.5* durchgeführt. Die verwendete Geometrie und das FE-Netz sind in Abbildung 3.7 abgebildet. Die Geometrie entspricht einer symmetrisierten Variante der in Kapitel 3.1 und in B.1 gezeigten Probengeometrie. Das Schichtsystem des Substrates wurde wie in Kapitel 3.1 beschrieben abgebildet. Die Kontakt-

<sup>8</sup> Alle aus dem Institut für Materialphysik, Universität Göttingen.





**Abbildung 3.7.:** Geometrie und Mesh der mit Comsol erzeugten Finite-Elemente-Simulationen. Die eigentliche Leiterbahn ist in der Mitte der Geometrie zu erkennen. Die Kreise rechts und links stellen die Kontakte dar. Die Kontaktfläche der Schrauben im Experiment wurde mit einem Durchmesser von  $400\ \mu\text{m}$  abgeschätzt.

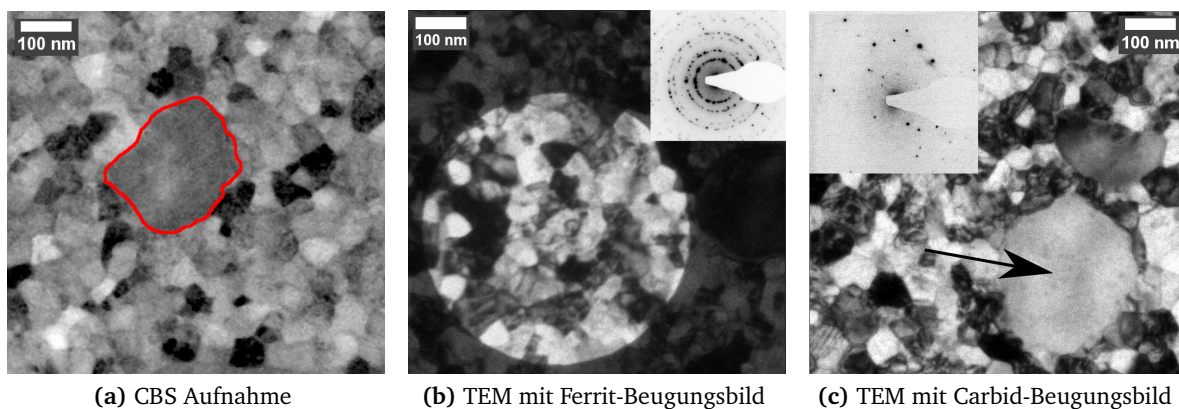
punkte der Federkontakte wurde mit einem Durchmesser von  $400\ \mu\text{m}$  abgeschätzt. Als Materialparameter wurden die in Abschnitt 2.6 beschriebenen Temperaturabhängigkeiten verwendet. Die Unterseite des Substrates wird auf der Heizertemperatur gehalten. Die Oberseiten sind als diffuse Oberflächen simuliert, so dass Wärmeverluste durch Strahlung berücksichtigt werden.



## 4. Charakterisierung des Schichtsystems

Um Mikrostrukturänderungen durch Elektromigration sinnvoll untersuchen zu können, ist es nötig, das Verhalten des Materialsystems ohne Stromeinfluss zu kennen. Einflüsse von anderen, parallel wirkenden Einflussgrößen müssen bekannt sein. Daher beschäftigt sich das folgende Kapitel mit dem Schichtsystem im Ausgangszustand sowie dem Einfluss von Temperaturbehandlung und C-Konzentrationen.

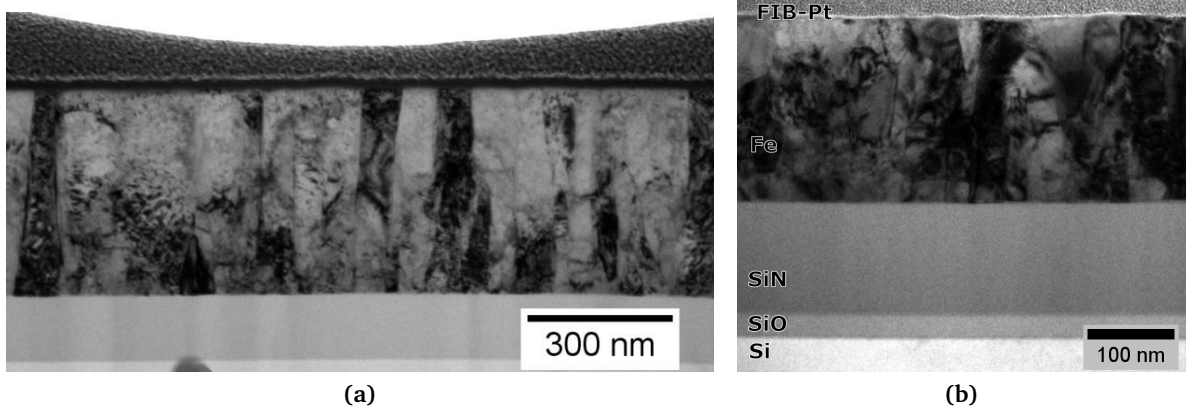
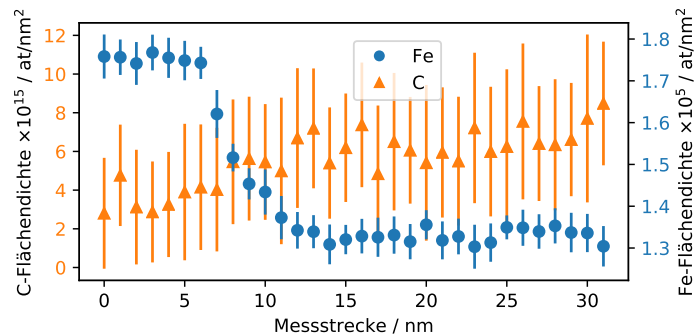
### 4.1. Mikrostruktur



**Abbildung 4.1.:** Vergleichende Mikrostrukturaufnahmen in REM und TEM bei Probenherstellung im gleichen Sputtergang und mit gleicher Nachbehandlung. In den TEM-Bildern sind zusätzlich Beugungsbilder der markierten Stellen eingefügt, die kleinere Körner als Ferrite, und größere als Carbide identifizieren.

Mikrostrukturbilder der ausgelagerten Eisenschichten zeigen über die gesamte Probenfläche ein homogenes Bild einer bimodalen Kornverteilung (Übersichten über verschiedene Proben sind in Kapitel 5 gezeigt). Einerseits treten viele kleine Körner mit einem mittleren Durchmesser von etwa 50 nm auf, andererseits sind mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunehmend auch größere Körner mit bis zu 300 nm Durchmesser zu finden. Ein solches ist in Abbildung 4.1a rot umrandet. Vergleicht man diese Aufnahme mit TEM-Mikrographien einer exakt gleich hergestellten und nachbehandelten Probe, zeigten sich die Vergleichbarkeit der beiden bildgebenden

**Abbildung 4.2.:** STEM-EELS über einen Ferrit-Carbid-Übergang. Während im Kohlenstoff-Signal im Rahmen des Fehlers nur ein leichter Anstieg auszumachen ist, fällt das Eisen-Signal auf 75 % des Ursprungssignals ab.



**Abbildung 4.3.:** Querschnitts-TEM-Aufnahmen der Eisenschichten (a) aus der Arbeit von Moritz Roscher [165] und (b) im Zuge dieser Arbeit entstanden um den Einfluss eines unterbrochenen und wieder aufgenommenen Sputtervorgangs zu untersuchen.

Verfahren. Im TEM wurden zusätzlich an ausgewählten Stellen (hervorgehoben in den Abbildungen 4.1b und 4.1c) Beugungsbilder aufgenommen. Diese stimmen für die kleineren, homogen verteilten Körner mit dem Beugungsbild der Ferrit-Phase überein. Eine Indizierung der Beugungsbilder von größeren Körnern war auf Grund der geringen Reflexdichte nicht möglich, es ist aber klar zu erkennen, dass es sich nicht um das Ferritbeugungsmuster handelt. Da im Phasendiagramm unterhalb von 740 °C nur eine weitere Phase vorhanden ist, kann es sich bei diesen Körnern nur um Carbide handeln.

Diese These wird von einer STEM-EELS<sup>1</sup> Messung unterstützt (Abbildung 4.2), welche über den Übergang eines Ferrits zu einem hypothetischen Carbid aufgenommen wurde. Während das Kohlenstoffsignal über den Übergang im Rahmen des Fehlers keine deutliche Veränderung zeigt, fällt das Eisensignal von  $1,75$  auf  $1,3 \cdot 10^6$  at/nm<sup>2</sup> und damit auf dreiviertel des Ursprungswertes. Dieser Änderung entspricht dem Fe zu Fe<sub>3</sub>C Übergang. Ein direkter Abgleich

<sup>1</sup> engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy*, durchgeführt zusammen mit Florian Schönewald am FEI Titan ETEM des Instituts für Materialphysik.

von Mikrostrukturabbildungen mit EBSD-Maps ist nicht sinnvoll möglich. Die Carbide im gezeigten Zustand sind auf Grund ihrer Größe nur sehr schlecht aufgelöst vom EBSD erfassbar, womit ein direkter Vergleich von Position und Form bestenfalls mit großer Ungenauigkeit möglich ist. Messungen im späteren Verlauf an größeren Körnern zeigen aber eine hohe Übereinstimmung mit den zu erwartenden Kikuchilinen des Zementits. Da keine abweichenden Beobachtungen gemacht wurden, ist davon auszugehen, dass nur diese Form des Eisencarbids in den Schichten vorliegt.

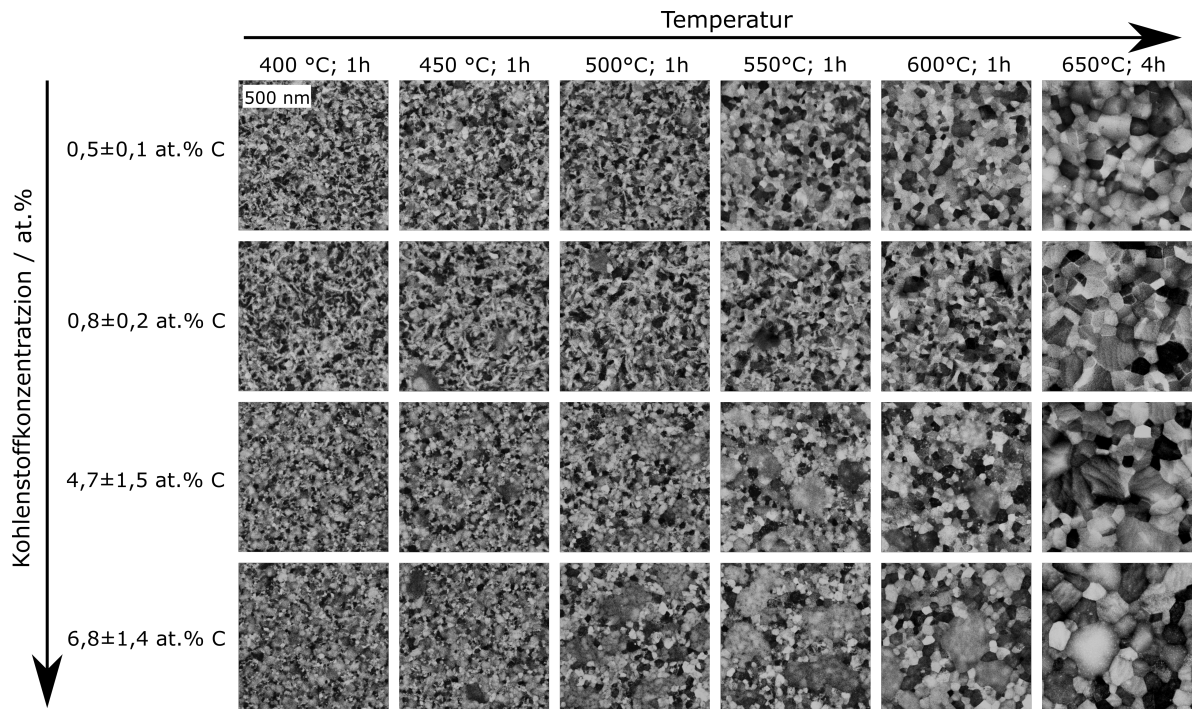
Der Wachstumsmodus des Schichtsystems in der Querschnittebene wurde bereits in der Masterarbeit von Moritz Roscher ausgiebig behandelt [165] (vergleiche Abbildung 4.3a) und daher im Zuge dieser Arbeit nur in Stichproben untersucht (vergleiche Abbildung 4.3b). In allen Fällen, auch bei deutlich dickeren Schichten als in dieser Arbeit behandelt, wurde nach Temperaturbehandlung die Entwicklung von kolumnaren Körnern beobachtet. Bei Deposition ohne zusätzlich beheiztes Substrat ist die Defektdichte der Schichten dieses Systems zu groß, um Kornstrukturen deutlich erkennen zu können. Daher kann nicht festgestellt werden, ob sich die Kolumnarität durch die Temperaturbehandlung einstellt oder bereits direkt nach der Deposition vorhanden ist.

#### 4.1.1. Mikrostrukturevolution durch Temperaturbehandlung

Um den reinen Temperatureinfluss auf das Schichtsystem zu untersuchen, wurde ein Set von Proben unterschiedlichen C-Gehalts hergestellt (die Proben 17 0 bis 17 3). Gesputtert wurde mit der in Tabelle 4.1 beschriebenen Targetkonfiguration, die Ermittlung der Kohlenstoffkonzentration wird in Kapitel 4.3 beschrieben. Jede dieser Proben wurde im Rohofen auf eine sukzessive gesteigerte Temperatur gebracht, anschließend abgekühlt, im REM mit Hilfe des CBS-Detektors untersucht und anschließend auf die nächst höhere Temperaturstufe gebracht. Die Temperaturen wurden in 50 °C Schritten, beginnend bei 400 °C bis zu 650 °C, gewählt. Die Temperatur wurde für eine Stunde, bei 650 °C abweichend für 4 Stunden konstant gehalten. Exemplarische Mikrostrukturbilder jedes Temperaturschrittes sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Vergleicht man die Mikrostrukturen der Proben bei einer Temperatur, so beobachtet man ab 500 °C bei den beiden Proben höherer C-Konzentration eine wachsende Zahl von

**Tabelle 4.1.:** Targetkonfiguration und berechneter Kohlenstoffanteil der Probenserie 17, welche für Kornwachstumsexperimente ohne Stromeinfluss verwendet wurde. Die Kohlenstoffkonzentration wurde wie in 4.3 beschrieben abgeschätzt.

Probe Nr	Bedeckte Targetfläche / %	C-Konz. / at %	Dicke / nm
17 0	0	$1,9 \pm 0,1$	$95 \pm 9$
17 1	10	$3,2 \pm 0,2$	$97 \pm 9$
17 2	33,3	$6,0 \pm 1,5$	$101 \pm 14$
17 3	40,2	$6,9 \pm 1,4$	$101 \pm 10$

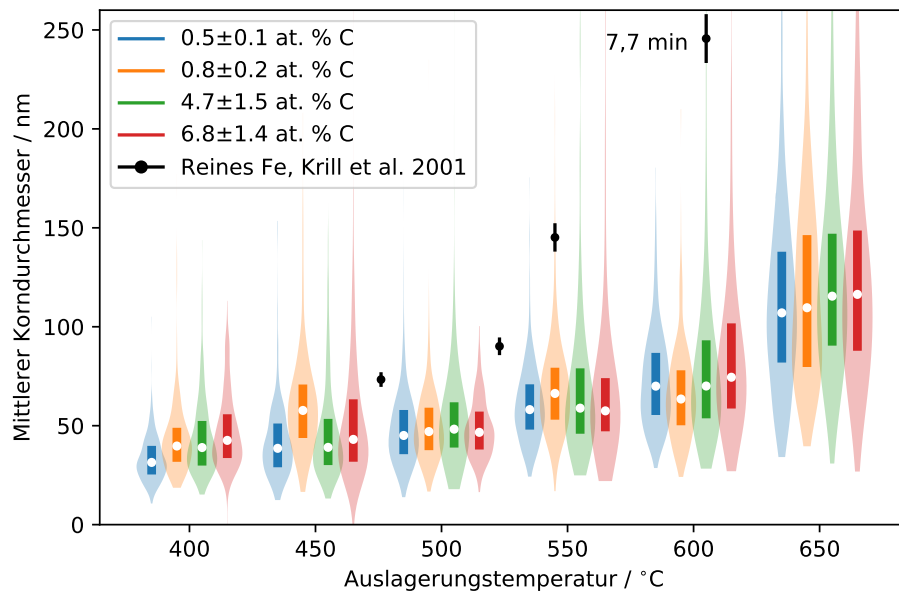


**Abbildung 4.4.:** Änderungen in der Mikrostruktur bei unterschiedlichen Temperaturen und Kohlenstoffgehalten in den Schichten. Es wurde pro C-Gehalt eine Probe sukzessive auf höhere Temperaturen geheizt und dort jeweils eine Stunde gehalten. Bei der höchsten Temperatur wurde die Maximaltemperatur abweichend für vier Stunden gehalten. Diese Messungen wurden bereits veröffentlicht [174].

Strukturen, die einen sehr ähnlichen Kontrast mit nur diffus zu erkennenden Trennlinien aufweisen. Die Größe dieser Gebilde steigt mit der Temperatur, während sich der Durchmesser der umgebenden Körner mit deutlicheren Kontrastunterschieden deutlich langsamer ändert. Dies deckt sich mit der Interpretation aus Kapitel 4.1, nach der es sich bei solchen großen Körnern um Carbide handelt. Auch wenn sich die Kornform über die Temperatur in allen Proben homogenisiert, kommt es augenscheinlich bis zur Auslagerungstemperatur von 600 °C nicht zu signifikantem Kornwachstum in den Ferriten.

Heizt man die Dünnschichten nicht sukzessive, sondern bringt sie direkt auf eine höhere Temperatur, so kann es, wie am in Abschnitt 5.6.1.8 diskutierten Beispiel zu sehen, zu abnormalem Kornwachstum mit ungleichmäßigen Kornverteilungen und vereinzelt deutlich größeren Körnern kommen.

Versucht man sich, wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, an einer quantitativen Mikrostrukturanalyse der nanokristallinen Struktur, bestätigt sich dieser Eindruck, wie in Abbildung 4.5 zu sehen. Die als Zementit identifizierte größeren Strukturen wurden bei der quantitativen Auswertung soweit möglich ausgelassen. Hier wurden die vermessenen Kornverteilungen als

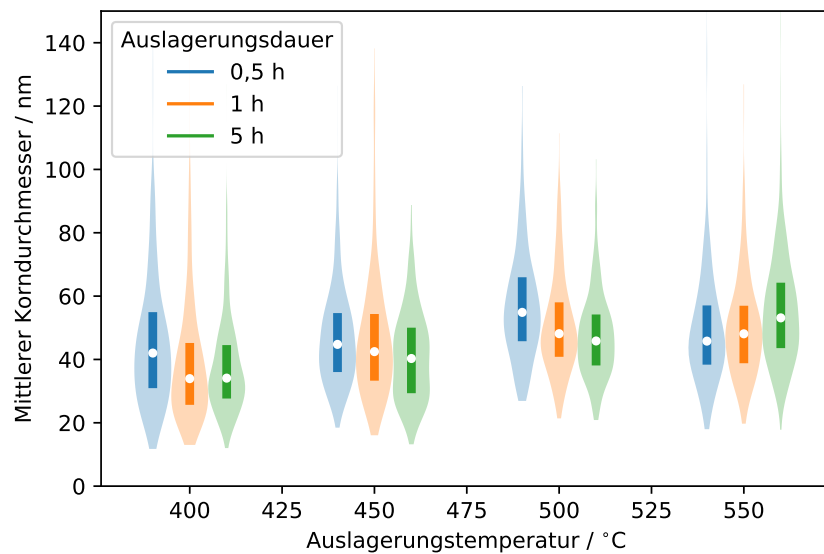


**Abbildung 4.5.:** Quantitative Auswertung und Vergleich des Kornwachstum ohne Einfluss eines elektrischen Stromes bei unterschiedlicher Temperatur und Ausgangskohlenstoffkonzentration. Alle gezeigten Proben bis auf die 650 °C-Probe wurden eine Stunde auf der genannten Temperatur gehalten. Letztere war für 4 Stunden auf der Temperatur. Gezeigt sind jeweils die vollständige Verteilung, der Median als weißer Punkt, sowie der Bereich zwischen erstem und drittem Quartil. Die Verteilungen wurden zur besseren Sichtbarkeit um die Probentemperatur aufgefächert, welche in 50°-Schritten erhöht wurde. Mit aufgetragen sind Messungen von Krill et al. an reinem Eisen für ähnliche Temperaturen.

Violinplot aufgetragen, so dass die vollständigen Verteilungen miteinander verglichen werden können. Die weißen Punkte entsprechen den Medianen der Verteilung, die Quartile werden durch die farbigen Balken repräsentiert. Es wurden nur die Ergebnisse der Auslagerung bei gleichen Zeitintervallen geplottet. Es zeigt sich, dass die Verteilung mit steigender Temperatur zwar deutlich breiter wird, der Median sich aber nicht wesentlich verschiebt. Die Kohlenstoffkonzentration scheint ebenfalls keinen signifikanten Einfluss zu haben.

Zum Vergleich wurden in der Abbildung ebenfalls Messdaten von Krill et al. [175] zum Kornwachstum von reinem nanokristallinen Eisen geplottet. Die Auslagerungszeiten entsprechen ebenfalls einer Stunde, bis auf den letzten Datenpunkt. Bei diesem wurde die angegebene Korngröße bereits nach 7,7 min erreicht. Im Vergleich mit diesen Daten ist das Kornwachstum in den Eisen-Kohlenstoff-Schichten deutlich langsamer.

Um den Einfluss der Auslagerungsdauer zu untersuchen, wurde die Probenserie 21b mit 10 mm Graphitfolie auf dem Target und einer Schichtdicke von  $122 \pm 9$  nm hergestellt. Damit waren 16,6 % des Targets mit C bedeckt, was nach der Abschätzung aus Kapitel 4.3 zu einer

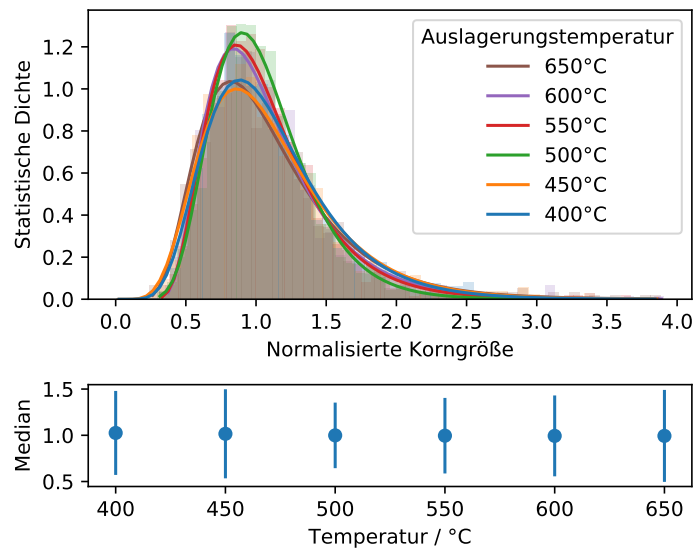


**Abbildung 4.6.:** Einfluss der Auslagerungsdauer auf die mittlere Korngröße bei verschiedenen Temperaturen. Aufgetragen sind die vollständige Verteilung, der Median als weißer Punkt, sowie der Bereich zwischen erstem und drittem Quartil. Es ist kein Einfluss der Auslagerungsdauer feststellbar.

Kohlenstoffkonzentration von  $4,0 \pm 0,4$  at. % führt. Die Serie besteht aus drei gleichzeitig gesputterten Proben, welche im Rohofen in  $50^\circ\text{C}$  Schritten bei  $400^\circ\text{C}$  beginnend bis auf  $550^\circ\text{C}$  geheizt wurden. Die verschiedenen Proben blieben dabei für jeweils eine halbe, eine und fünf Stunden auf der Maximaltemperatur. Nach jedem Schritt wurde an zufällig gewählten Positionen CBS-Bilder aufgenommen. Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Es zeigt sich, dass die erhöhte Auslagerungszeit keinen signifikanten Einfluss auf die Korngröße hat. Vergleicht man die Daten einer Probe über die unterschiedlichen Temperaturen, scheint die zufällig gewählte Position auf der Oberfläche eine größere Rolle zu spielen. Der Median der Korngrößen ist dabei mit dem der zuvor gezeigten Proben vergleichbar. Mit dieser Stagnation der Korngröße bei einer gewählten Temperatur über unterschiedliche Zeiten erscheint, der Argumentation von Kirchheim folgend [52], die Erklärung der gering ausfallenden Korngrößen durch das ältere, kinetische Modell des *solute drag* zumindest unwahrscheinlich. Wird das Kornwachstum durch kinetische Gründe gehindert, sollte nach hinreichend langer Zeit dennoch ein Unterschied zu erkennen sein. Fällt hingegen die Triebkraft weg, wie von Kirchheim argumentiert, stellt sich ein Gleichgewicht und damit eine vollständige Stagnation ein.



**Abbildung 4.7.:** Histogramme der ermittelten Kornverteilung als statistische Dichteverteilungen mit angefitteter Lognormalverteilungskurve sowie der Vergleich der daraus resultierenden Mediane samt Standardabweichungen mit der Temperatur. Es zeigt sich eine hohe Übereinstimmung mit der Verteilungsfunktion mit hoher Selbstähnlichkeit bei verschiedenen Temperaturen.



## 4.2. Zusammenhang zwischen Korngröße, Temperatur und Kohlenstoffgehalt

Es wurde beobachtet, dass die Korngröße bei gleich bleibender Temperatur nach einer halben Stunde keine weitere signifikante Änderung über die Zeit zeigt. Zusätzlich wurde beobachtet, dass sich die Korngröße der Ferrite mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt nicht wesentlich ändert. Aus diesem Grund wurden die in den Abbildungen 4.5 und 4.6 vorgestellten Messwerte bei gleicher Auslagerungstemperatur im Folgenden zu einem Datensatz zusammengefasst, um für weitere Auswertungen eine bessere Statistik zu erhalten.

Um Informationen über den Wachstumsmodus der Körner zu erhalten, wurde, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, die normalisierte Korngröße berechnet. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen, genügen die so entstehenden Histogramme nicht nur sehr gut einer Lognormalverteilung, sie liegen auch sehr gut übereinander. Die ebenfalls gezeigte Auftragung der Mediane samt Standardabweichung wurden aus der gefitteten Verteilungsdichtefunktion gewonnen. Die Auftragung gegen die Temperatur zeigt deutlich, dass sich die Verteilungen nicht verändern.

Die Invarianz der normalisierten Korngrößenverteilung gegen Zeit und Temperatur entspricht nach Kapitel 2.2.2 dem normalen Kornwachstum. Die Form der Verteilung spricht nach den Kapiteln 2.2.3 und 2.2.4 eher für sekundäres Kornwachstum oder Rekristallisation. Letzteres wäre theoretisch möglich, da die Proben teilweise für längere Zeit deutlich über der Rekristallisationstemperatur<sup>2</sup> von 450 °C [176] gehalten wurden. Dass die Textur durch die Auslagerung keine Veränderung zeigt (siehe Kapitel 3.2.2), kann eher auf sekundäres Kornwachs-

<sup>2</sup> Definiert als die Temperatur, bei der die Rekristallisation im Bulk nach 1 h beendet ist [176].

tum hindeuten. Da die Rekristallisationstextur von Ferrit aber häufig der Ausgangstextur entspricht [177], ist dies kein eindeutiger Beleg.

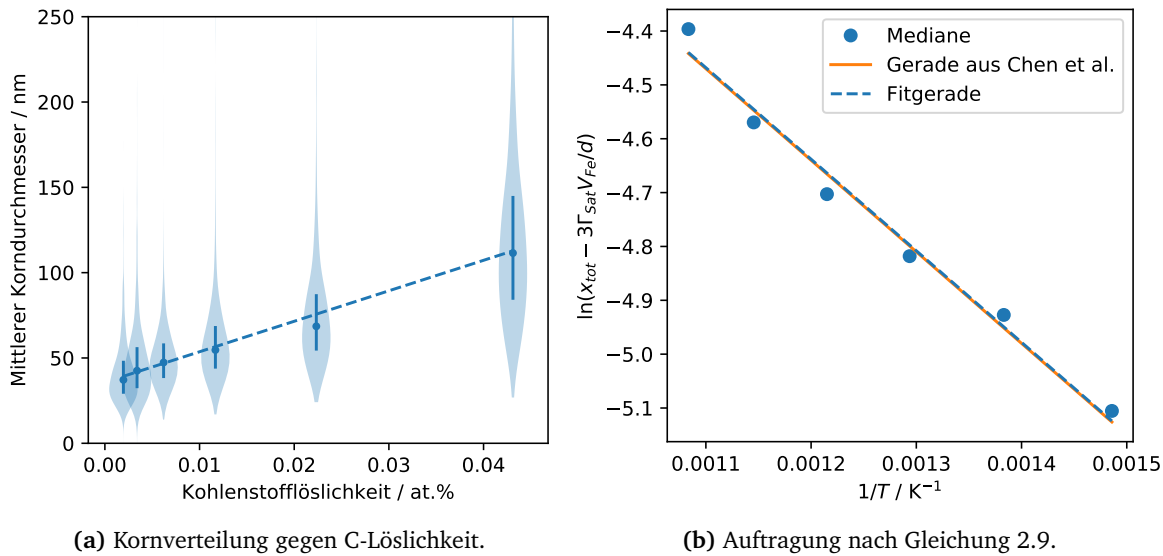
Das Kornwachstum stagniert über die Zeit bei einer Korngröße unterhalb der Schichtdicke und damit deutlich unter dem aus dem *specimen thickness effect* erwarteten Maximalwert (siehe Kapitel 2.2). Im Wesentlichen können zwei Effekte sowie Mischformen der beiden die Stagnation im Kornwachstum erklären: Zum einen das Pinning, bei dem die Beweglichkeit der Korngrenze auf dem Substrat zu klein ist, so dass sich die Tripelpunkte nur schwer bewegen können. Zum anderen Segregationseffekte, welche wie in Kapitel 2.3 beschrieben zu einer Verringerung der Gleichgewichtskorngröße führen würden.

Folgt man der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Argumentation von Kirchheim, so müsste sich die Korngröße mit der Temperatur über die Änderung der Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen verändern, vorausgesetzt das Gleichgewicht bekommt Gelegenheit sich einzustellen. Um dies zu betrachten, wurden alle Messwerte, unabhängig von Kohlenstoffgehalt und Auslagerungsdauer, zusammen gegen die nach Gleichung 2.1 berechnete maximale Löslichkeit von Kohlenstoff in der Matrix des Ferrits in Abbildung 4.8a aufgetragen. Es zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang der Mediane mit der Kohlenstofflöslichkeit, was als erster Hinweis in Richtung der Segregation als Einflussgröße verstanden werden kann. Des Weiteren wurde der Gleichung 2.9 folgend der Term

$$\ln \left( x_{tot} - \frac{3\Gamma_{sat}V_{Fe}}{d} \right) \quad (4.1)$$

gegen die inverse Temperatur aufgetragen (Abbildung 4.8b), um auf einen möglichen Zusammenhang der C-abhängigen Korngröße mit Segregationseffekten zu testen. Für die Berechnung wurde  $V_{Fe} = 7,09 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  [178] verwendet,  $d$  entspricht dem Median der Verteilungen, wie in Abbildung 4.8a gezeigt. Die Überschussskonzentration  $\Gamma_{sat}$  kann je nach Probensystem variieren und die in Ferrit und Korngrenze gelöste Kohlenstoffmenge  $x_{tot}$  ist im vorliegenden System auf Grund von kleinem Probenvolumen und zusätzlicher C-Kontamination durch verfügbare Methoden nicht zuverlässig messbar. Daher wurden diese beiden Werte numerisch iterativ angepasst, bis die Fitgerade durch die Mediane der Geraden aus Chen et al. [5] entspricht. Die Steigung des Fits beträgt  $-1700 \pm 109 \text{ K}$ , der Achsenabschnitt  $-2,60 \pm 0,14$ , als Abbruchbedingung der Anpassung wurde eine Abweichung in beiden Werten von kleiner einem Promill gewählt. Diese Gerade wird mit einem  $x_{tot}$  von 1,5 at.% und  $\Gamma_{sat} = 1,64 \times 10^{-5} \text{ mol-C/m}^2$  erreicht. Die Messpunkte zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit dem erwarteten linearen Verlauf. Die beiden angepassten Parameter liegen im nach der Literatur erwarteten Bereich [5].

Sollten die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Prämissen erfüllt sein, wird die Korngröße von der in den Korngrenzen gelösten Kohlenstoffmenge zumindest anteilig beeinflusst. Zusätz-



**Abbildung 4.8.:** Weiterführende Analysen der Korngrößenverteilungen. 4.8a zeigt die Auftragung der Verteilungen gegen die nach Kapitel 2.1 bestimmte maximale Löslichkeit des C im Eisen und dabei eine klare Abhängigkeit. In 4.8b wurden die Messwerte gemäß Kapitel 2.3.1 nach einem Zusammenhang zwischen der Korngröße und der in Korngrenzen gelösten C-Menge untersucht. Sie zeigen in dieser Darstellung einen deutlich linearen Verlauf. Steigung und y-Achsenabschnitt wurden dabei iterativ an die Gerade aus der Veröffentlichung [5] angepasst, um den Kohlenstoffanteil in Ferrit und Korngrenze  $x_{tot}$  sowie die Überschusskonzentration  $\Gamma_{sat}$  abzuschätzen.

lich wurde die Stabilität des über die Anpassung ermittelten Kohlenstoffgehalts  $x_{tot}$  bei verschiedenen C-Konzentrationen, welche sich in der veränderten Carbidzahl zeigen, auch auf einen Maximalwert der Löslichkeit in Ferrit und KG in dieser Probenkonfiguration hindeuten. Der ermittelte Wert liegt nach Kapitel 2.1 um etwa 50% über der maximalen Kohlenstofflöslichkeit des Ferrits im thermodynamischen Gleichgewicht. In der Literatur findet man allerdings auch andere Beispiele für das Überschreiten des theoretischen Löslichkeitslimits im Fe-C-Dünnschichtsystem. Weck et al. publizierten Ergebnisse von übersättigten Filmen mit bis zu 16 at.% Kohlenstoff und maßen eine Korngröße von 20 nm bei einer Schichtdicke von  $381 \pm 20$  nm bei einer Depositionstemperatur von bis zu 600 °C [50]. In diesem System wurde mit einem noch höheren Kohlenstoffgehalt im primären Kornwachstum ebenfalls nicht die erwartete Korngröße von dem Mehrfachen der Schichtdicke erreicht und das Kornwachstum stagnierte. Im Gegensatz dazu wurde bei Cheng et al. bei einer Schichtdicke von 30 nm eine Korngröße von 43 nm erreicht [164]. Das Eisen hatte hierbei eine Reinheit von 99,93 %, so dass zwar von Verunreinigungen ausgegangen werden muss, diese aber deutlich geringer liegen dürften als bei Weck et al. Damit dürfte der dadurch verursachte Effekt auch kleiner

ausfallen. Diese Ergebnisse liegt eher im nach Thompson [66] erwarteten Bereich in Relation zur Schichtdicke. Dass der Kohlenstoffgehalt in dünnen Eisschichten eine Rolle bei der maximalen Korngröße spielt, scheint also plausibel.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine dem hier untersuchten Modellsystem gleichende Eisendünnschicht, in der sich Carbide zeigen, in Ferritkorn und -korngrenze alleine eine Kohlenstoffmenge von 1,5 at.% enthalten kann.

### 4.3. Beitrag der Carbide zum Gesamtkohlenstoffgehalt

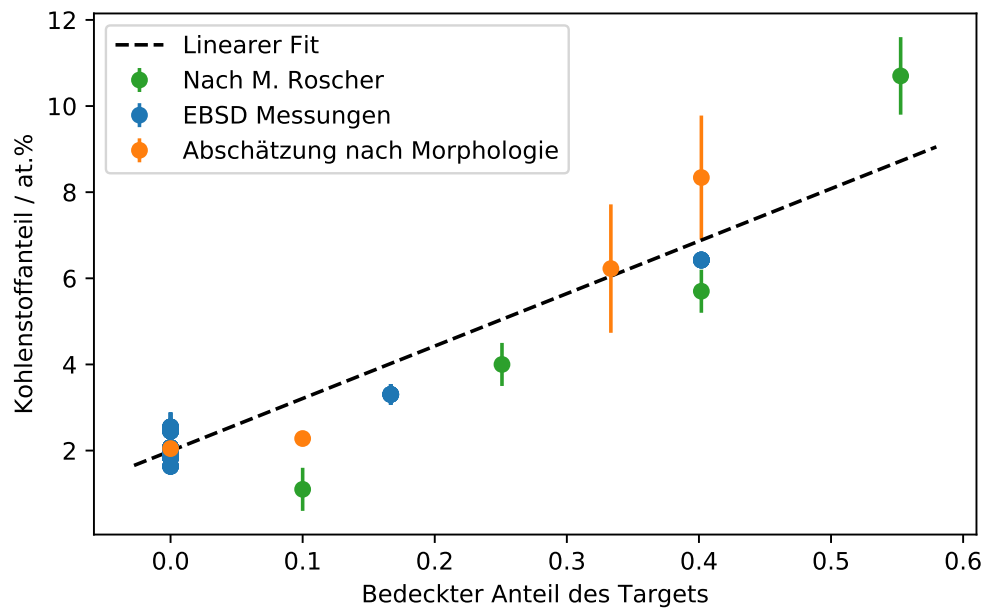
Es wurden verschiedene Versuche zur Abschätzung der Kohlenstoffkonzentration in den präparierten Dünnschichten vorgenommen. Die Emig-Proben (siehe Kapitel 5.1) wurden wie in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben vor weiteren Experimenten mit EBSD untersucht. Der Volumenanteil der Carbide (hier Zementit,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) durch vier entspricht demnach dem Kohlenstoffanteil, der minimal in der Probe enthalten sein muss, um diese Menge an Carbiden auszubilden. Da, wie in Kapitel 4.1 gezeigt, die Schichten kolumnar aufwachsen, entspricht der Oberflächenanteil näherungsweise auch dem Volumenanteil.

Der gleiche Ansatz der Kohlenstoffabschätzung wurde bei den Proben der Serie 17 verfolgt, mit dem Unterschied, dass hier keine EBSD-Messungen durchgeführt wurden. Bei dieser Serie wurde sich der in Kapitel 4.1 beschriebene Unterschied in der Kornmorphologie im CBS-Bild zunutze gemacht und Körner, welche als Carbide zu erkennen waren, in *ImageJ* [167] markiert und deren Flächenanteil bestimmt.

Bei den genannten Methoden wird nur der in den Carbiden gelöste Kohlenstoff erfasst, in Ferrit oder Korngrenzen gelöster C ist nicht detektierbar und wird daher mit dem in Kapitel 4.2 berechneten Sättigungswert von 1,5 at.% abgeschätzt. Dieser Wert wurde auf die im Folgenden vorgestellten, nur auf der Carbidmenge basierenden Werte addiert.

Eine Ausnahme bilden die von Moritz Roscher ermittelten Messwerte [165], da die von ihm gewählte Methode prinzipiell auch den im Ferrit enthaltenen C erfasst. In seiner Masterarbeit verglich er Fe(C)-Dünnschichten mit Bulk-Stahlproben bekannter Zusammensetzung im EDX. Dabei wurden die exakt gleichen Bedingungen gewählt und die REM-Kammer zwischen den Messungen auch nicht belüftet. Die Messungen sollten folglich mit der gleichen C-Kontamination durch den Elektronenstrahl behaftet sein und somit nach einer Normierung auf die bekannten C-Konzentrationen relativ verlässliche Ergebnisse liefern.

Diese wurden zusammen mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen in Abbildung 4.9 in Abhängigkeit des beim Sputtern mit Kohlenstoffolie bedeckten Flächenanteils des Targets aufgetragen. Besonders auffällig sind hier die Proben ohne C-Folie auf dem Target. Diese Konfiguration sollte eigentlich reine Fe-Filme produzieren, die Proben aber zeigen ebenfalls Carbide. Die Auswertung ergibt inklusive dem zuvor ermittelten Offsetwert  $x_{tot}$  eine

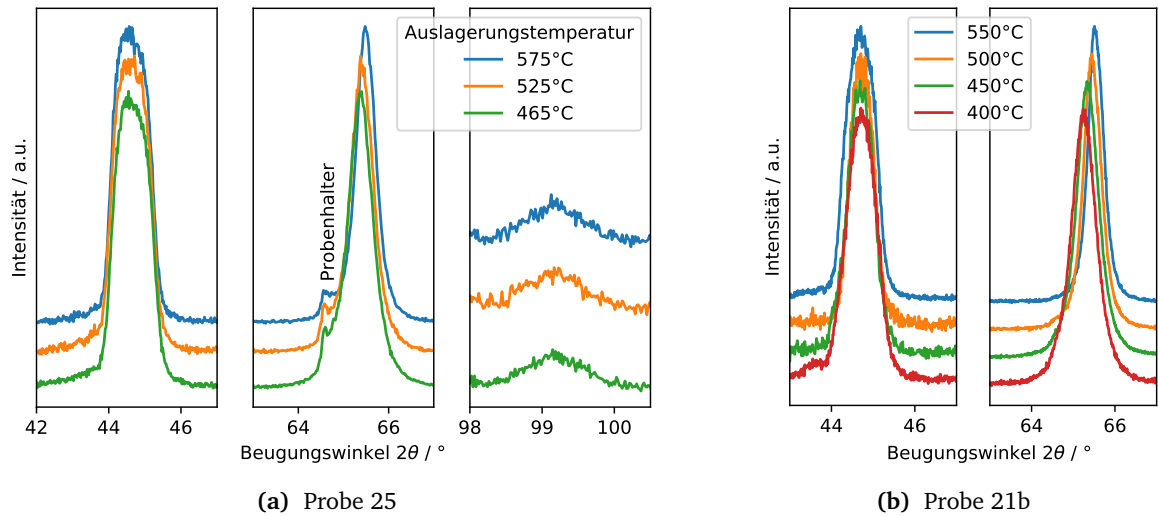


**Abbildung 4.9.:** Abschätzung der Kohlenstoffkonzentration in Abhängigkeit der Targetbedeckung mit Kohlenstoffolie. Messpunkte in blau wurden auf Elektromigrationsproben per EBSD aus der Oberflächenkonzentration der Carbide ermittelt. Messpunkte in orange wurden auf den Proben der Serie 17 über den Morphologieunterschied zwischen Carbide und Ferrit im CBS-Bild abgeschätzt. Die Datenpunkte von M. Roscher (grün) wurden aus vergleichenden EDX-Messungen ermittelt [165].

C-Konzentration zwischen  $1,64 \pm 0,03 \text{ at.}\%$  und  $2,6 \pm 0,4 \text{ at.}\%$ . Eine mögliche Erklärung für diesen hohen C-Gehalt und die breite Streuung ist in der sich ändernden Kohlenwasserstoffkonzentration in der Atmosphäre der Kammer zu finden. Diese kann durch aufsteigendes Öl aus den Rotationsvorpumpen der Sputterkammer verursacht werden.

Im Rahmen dieser breiten Streuung liefern alle drei Methoden der Kohlenstoffbestimmung vergleichbare Ergebnisse. Der C-Gehalt in den Proben folgt dabei näherungsweise einem linearen Zusammenhang. Mehr C auf dem Target führt also, wie zu erwarten, zu mehr C in der Probe. Ein linearer Fit durch die in dieser Arbeit ermittelten Werte liefert eine Abhängigkeit des C-Gehalts von bedeckter Targetfläche multipliziert mit einem Faktor von  $12,2 \pm 0,3 \text{ at.}\%$  mit einem y-Achsenabschnitt von  $1,99 \pm 0,04 \text{ at.}\%$ .

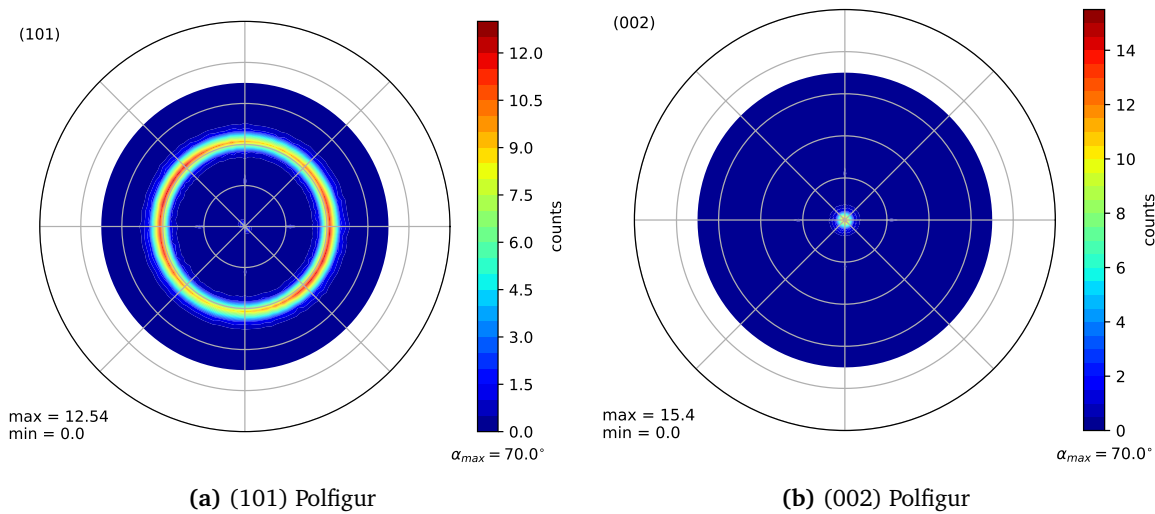
Die Messungen zeigen, dass mit dem gewählten Aufbau Schichten mit einem definierten C-Gehalt hergestellt werden können. Dieser ist allerdings nicht exakt im Vorhinein einzustellen. Die Produktion vollständig C-freier Schichten ist nicht möglich.



**Abbildung 4.10.:** Diffraktogramme um die Eisenreflexe zweier Proben in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Im Bereich um  $44^\circ$  und  $99^\circ$  in  $2\theta$  wurden der  $\psi$ -Winkel auf maximale Intensität des Reflexes optimiert, der Bereich um  $65^\circ$  zeigt immer den Reflex der parallel zur Schichtoberfläche liegenden Netzebenen. Der Winkelbereich von  $42$  bis  $45^\circ$  erfasst dabei den (101), der Bereich von  $63$  bis  $67^\circ$  den (002) und der Bereich von  $98$  bis  $101^\circ$  den (202)-Reflex.

#### 4.4. Textur und Gitterkonstanten

Die Auswirkung der Temperaturbehandlung auf das Kristallgitter als solches wurde an den Proben 21b und 25 röntgenographisch untersucht. Die Probenserie 21b wurde bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, die Probe 25 wurde anders als sonst auf ein Si-Substrat ohne Nitridschicht gesputtert, welches  $3^\circ$  schräg zur (100)-Orientierung geschnitten wurde, um den Einkristallreflex aus der Diffraktogrammebene zu kippen. Da Si eine natürliche mehrere Nanometer dicke Oxidschicht an Sauerstoffatmosphäre bildet, wird auch auf diesem Substrat auf eine amorphe Oberfläche gesputtert. Dabei lag ein 10 mm breiter Graphitstreifen auf dem Target, was nach Kapitel 4.3 einem Kohlenstoffanteil von  $4,0 \pm 0,4$  at. % entspricht. Bei dieser Probe wurde keine Dickenbestimmung vorgenommen. Da die Sputterdauer bei gleichen Parametern aber der von Probe 21b entspricht, kann von einer vergleichbaren Schichtdicke von etwa 120 nm ausgegangen werden. Beide Proben wurden über unterschiedliche Temperaturschritte sukzessive bei höheren Temperaturen ausgelagert und nach jedem Schritt im Diffraktometer vermessen. Diese Messung wurde über den Bereich von  $35$  bis  $105^\circ$  in  $2\theta$ , und damit über den theoretischen Bereich der Ferritreflexe bis zum (220) einschließlich der ersten Zementitreflexe durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Reflexe der zur Schichtoberfläche parallel liegenden Netzebenen bei einem Goniometerwinkel von  $\psi = 0^\circ$  vermessen, wobei sich



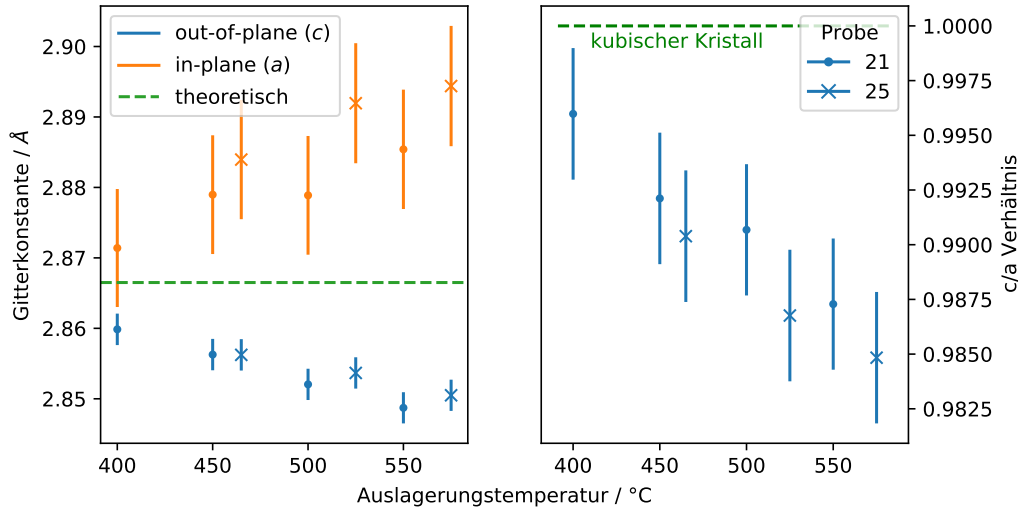
**Abbildung 4.11.:** Exemplarische (101) und (002) Polfigur einer Eisendünnschicht, hier der Probe 26-9. Eine (002) Fasertextur ist klar zu erkennen. Die Intensitätsschwankungen in  $\phi$  sind in der (101)-Polfigur auf die experimentellen Bedingungen zurückzuführen.

ausschließlich ein Reflex nahe des erwarteten (200)-Ferritreflexes zeigte. Zusätzlich wurden Messungen an auf die maximale (101)-Reflexintensität optimierten  $\psi$ -Winkeln durchgeführt. Die Optimierung ergab Winkel im Bereich von 43,75 bis 43,96°. Die Abweichung von 45°, dem theoretischen Winkel zwischen (100) und (110) Richtung in kubischer Symmetrie, ist ein erster Hinweis auf eine Verzerrung des Gitters.

Der Winkelbereich nahe den theoretischen Reflexen des Ferrites ist ausschnittsweise in Abbildung 4.10 gezeigt. Bei den Reflexen nahe 65,02°, was dem (200) Reflex des Ferrits entspräche, zeigt sich mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln. Die Reflexe bei 44,67° und, bei gleicher Verkippung in  $\psi$  aufgenommen, bei 99,17° entsprächen dem Ferrit (110) sowie (220) Reflex. Eine leichte Verschiebung dieser Reflexe zu niedrigeren Winkeln ist mit bloßem Auge zu erahnen, zeigt sich aber im Folgenden deutlicher in der Auswertung der Reflexschwerpunkte.

Dass sich in  $\psi = 0^\circ$  Position nur der Reflex der  $\langle 200 \rangle$  Familie zeigt, ist ein klares Indiz für eine Orientierung dieser Netzebenenfamilie parallel zur Substratoberfläche. Polfigurmessungen (vergleiche Abbildung 4.11) bestätigen dies und zeigen eine Fasertextur um diese Orientierung. Proben nach der Auslagerung und direkt nach der Herstellung zeigen dabei die gleiche Textur.

Berechnet man die Netzebenenabstände über die Bragg'sche Gleichung und vergleicht sie mit aus der theoretischen Gitterkonstante von 2,8665 Å [56] berechneten, fällt auf, dass die gemessenen  $d_{(110)}$  immer leicht zu größeren Werten verschoben sind, während die gemessenen



**Abbildung 4.12.:** Auftragung der berechneten Gitterkonstanten gegen die Auslagerungstemperatur, sowie das daraus folgende  $c/a$  Verhältnis. Es zeigt sich eine zunehmende tetragonale Verzerrung mit steigender Temperatur bei gestauchter  $c$ -Achse

$d_{(200)}$  immer zu kleineren Werten verschoben sind.

In den Polfiguren ist keine Ellipsität zu erkennen. Da die Schichten auf einer amorphen SiN Oberfläche aufwachsen, gibt es keinen Grund, eine voneinander verschiedene Verzerrung der beiden zum Substrat parallelen Kristallachsen anzunehmen. Zusammen mit der Beobachtung der Winkelabweichung in  $\psi$  des (110) Reflexes von der theoretischen Position von  $45^\circ$  sowie der (100) Orientierung auf dem Substrat kann man von der Hypothese einer tetragonalen Verzerrung ausgehen. Die  $c$ -Achse steht dabei senkrecht auf dem Substrat. Demnach sind die sichtbaren Reflexe korrekt als (101) und (002) zu bezeichnen.

Dieser Hypothese folgend berechnen sich die Gitterkonstanten aus den Netzebenenabständen aus der Gleichung

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (4.2)$$

Die out-of-plane Gitterkonstante  $c$  ergibt sich folglich direkt aus dem (002) Reflex über die Gleichung

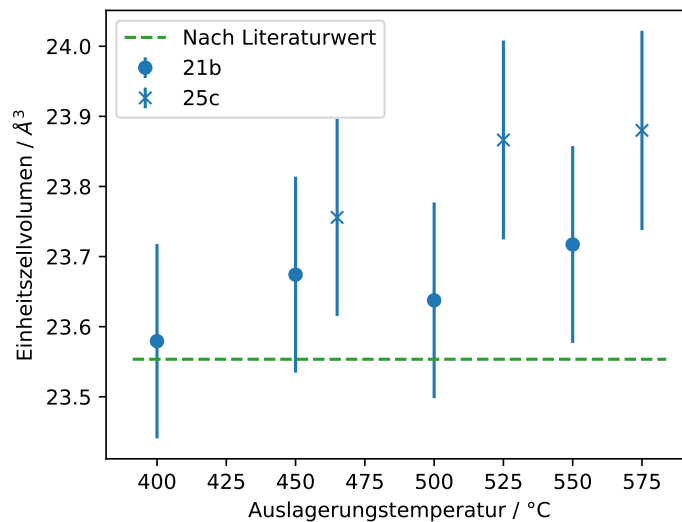
$$c = d_{002} \cdot l \quad (4.3)$$

mit  $l$  gleich 2, die in-plane-Gitterkonstante  $a$  ergibt sich aus dem (101) Reflex über

$$a = \left( \frac{1}{d_{(101)}^2} - \frac{1}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.4)$$



**Abbildung 4.13.:** Auftragung des berechneten Einheitszellvolumens aus den zuvor ermittelten Gitterkonstanten. Es zeigt sich ein leichter Anstieg bei höheren Auslagerungstemperaturen gegenüber dem theoretisch nach Literaturwerten erwarteten Wert.



Von einer Berechnung der Gitterkonstanten aus dem (202)-Reflex wird auf Grund der geringen relativen Intensität von 6,4 % und der daraus resultierenden Verschmierung abgesehen. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenberechnung sind in Abbildung 4.12 gegen die Auslagerungstemperatur aufgetragen. Die eingezeichneten Fehlerbalken berechnen sich aus den nach Gauß fortgepflanzten Unsicherheiten in  $2\theta$  von  $0,001^\circ$ .

Die  $c$ -Achse verkürzt sich mit zunehmender Temperatur, die  $a$ -Achsen wachsen. Umso deutlicher wird dieses Verhalten, wenn man das  $c/a$  Verhältnis betrachtet, das mit zunehmender Temperatur immer weiter von der kubischen 1 abweicht. Das aus den errechneten Gitterkonstanten berechnete Einheitsvolumen wurde in Abbildung 4.13 gegen die Auslagerungstemperatur aufgetragen. Auch wenn sich im Rahmen des Fehlers kaum ein Unterschied zeigt, ist ein leichtes Anwachsen des Volumens auch gegenüber dem theoretischen Wert erkennbar.

Eine solche tetragonale Verzerrung in kubischen dünnen Schichten kann unterschiedliche Ursachen haben. In der Literatur finden sich Beispiele für eine Verzerrung durch Konzentrationsvariation einer kleineren Atomspezies [179], die Wanderung von Solutatomen auf andere Gitterplätze [180], Fehlpassung im Fall von Epitaxie [181] und induzierte Spannungen durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizient von Substrat und Schicht [182].

Da die hier beschriebene Verzerrung bei verschiedenen Kohlenstoffkonzentrationen in ähnlichem Ausmaß zu beobachten war und die Schichten auf einer amorphen Oberfläche aufwuchsen, können die ersten drei Erklärungen ausgeschlossen werden. Da die tetragonale Verzerrung mit der Temperatur anwächst, wurde die Hypothese der thermisch induzierten Verzerrung im Folgenden weiter untersucht.

## 4.5. Thermische Spannungen und induzierte Gitterverzerrungen

Thermisch induzierte Spannungen in dünnen Schichten entstehen durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Film [183]. Im vorliegenden Fall wurde die Probe über der Rekristallisationstemperatur ausgelagert. Defekte sollten demnach soweit möglich ausgeheilt sein und Rekristallisation stattgefunden haben, falls energetisch sinnvoll. Damit kommt es zu einem Spannungsabbau im Gitter, wobei das Erreichen der vollständigen Relaxation unwahrscheinlich ist. Bei der anschließenden Abkühlung zieht sich das Si mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{Si} = 2,99 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [184] schwächer zusammen als die Eisenschicht mit ihrem Koeffizienten von  $\alpha_{Fe} = 11,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [185], so dass es mit zunehmender Auslagerungstemperatur zu wachsenden Druckspannungen in der Filmebene bei Raumtemperatur kommt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen des letzten Kapitels.

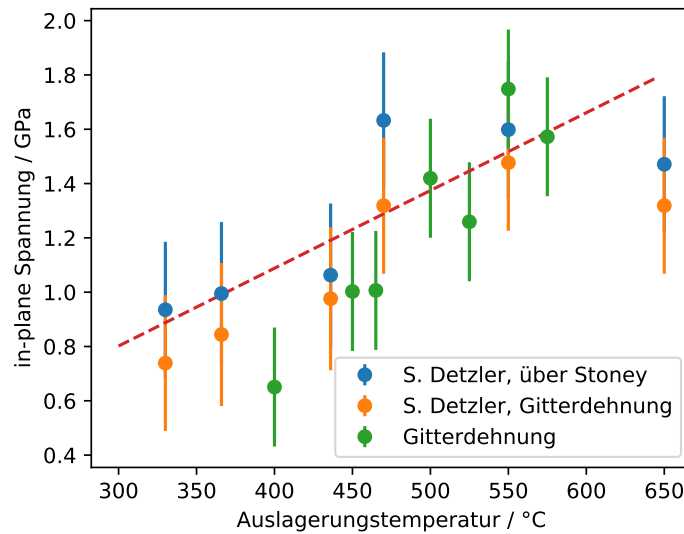
Mit diesem Effekt und seinen Folgen auf die dünnen Schichten beschäftigte sich Skrollan Detzler in seiner im Zuge dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit [186]. Es wurden zwei Proben mit einer Schichtdicke von etwa 200 nm und einer Kohlenstoffkonzentration von  $3,2 \pm 0,4 \text{ at. \%}$  hergestellt. Eine davon auf einem wie zuvor beschriebenen Substrat, eine auf einem Si-Einkristall mit den Ausmaßen  $1,2 \times 0,5 \times 0,0525 \text{ cm}$  in (100)[001] Orientierung. Auf letzterem wurde nach jedem Auslagerungsschritt die Krümmung der Probe per Weißlichtinterferometrie vermessen und über die Stoney-Gleichung [187] die innere Spannung des Films berechnet. Vergleichend wurde die exakt gleich behandelte zweite Probe mit Röntgendiffraktometrie vermessen und zur Spannungsberechnung im Wesentlichen dem auch hier verwendeten Vorgehen gefolgt. In dieser Arbeit als auch in der von Moritz Roscher [165] wurde, abweichend zu den hier untersuchten dünneren Schichten, eine präferierte (110) anstelle der (001) out-of-plane Orientierung festgestellt. Dies entspricht der Textur, die in der Literatur bei vergleichbar dicken Eisenschichten beobachtet wurde [188].

Zur Abschätzung der Spannung im Gitter gibt es zwei röntgenographische Vorgehensweisen. Die  $\sin^2 \psi$ -Methode liefert dabei die zuverlässigeren Ergebnisse, ist aber in dünnen Schichten auf Grund der Textur nicht sinnvoll anwendbar. Die zweite Methode verwendet die Gitterdehnung relativ zur theoretischen Gitterkonstante  $a_0$  und berechnet die Spannungen über das Hooke'sche Gesetz. Da wir von einer tetragonalen Verzerrung ausgehen, berechnet sich die Gitterdehnungen der out-of-plane Richtung  $\epsilon_{oop}$  über die Gleichung

$$\epsilon_{oop} = \frac{c - a_0}{a_0}. \quad (4.5)$$

In einem Dünnschichtsystem sind zwei der drei Raumrichtungen durch die Adhäsion am Substrat fixiert. Die Oberfläche des Films hingegen ist frei und kann relaxieren, es gilt  $\sigma_{33} = 0$  [88].

**Abbildung 4.14.:** Vergleich der von S. Detzler über zwei Methoden bestimmten Spannungen in 200 nm Eisenschichten sowie die über das Hooke'sche Gesetz (Gleichung 4.6) aus den out-of-plane Gitterdehnungen berechneten in-plane Spannungswerte der hier diskutierten, halb so dicken Proben. In rot eingezeichnet ist der aus der thermischen Ausdehnung berechnete Spannungsverlauf.



Geht man davon aus, dass die Dehnungen im Substrat in  $x$  und  $y$  Richtung vergleichbar sind und wenn wahlweise der Tensor der mechanischen Eigenschaften oder die Kornorientierung in der Filmebene isotrop ist, kann man  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{ip}$  annehmen, die Bedingungen für einen biaxialen Zug sind folglich erfüllt. Von der Isotropie in der Filmebene kann auf Grund der vorliegenden Fasertextur ausgegangen werden, Richtungsabhängigkeiten mitteln sich hier heraus. Die benötigte in-plane-Spannung  $\sigma_{ip}$  für die beobachtete out-of-plane-Dehnung  $\epsilon_{oop}$  berechnet sich folglich mit dem biaxialen Modul  $M_{hkl}$  und der über alle in-plane-Richtungen gemittelten Poissonzahl  $\bar{\nu}_{hkl}$  für die entsprechende out-of-plane Richtung über die Gleichung

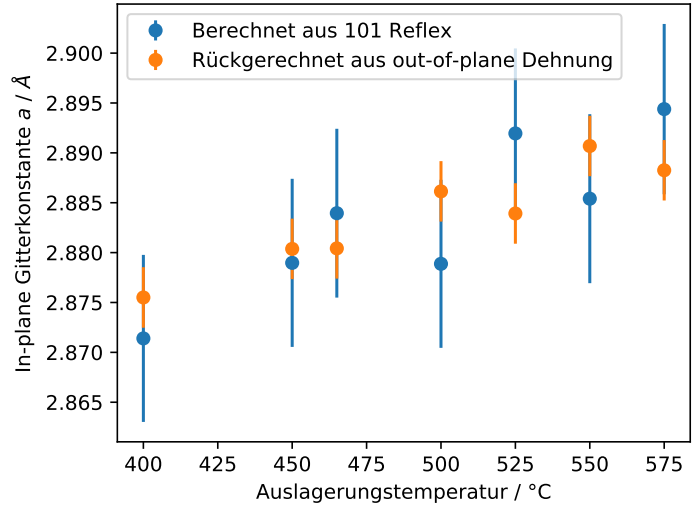
$$\sigma_{ip} = -\frac{M_{hkl}}{2\bar{\nu}_{hkl}}\epsilon_{oop}. \quad (4.6)$$

Die richtungsabhängigen mechanischen Konstanten werden in Kapitel A.2 berechnet. Dass die elastischen Konstanten von dünnen, nicht porösen Eisenschichten nicht signifikant von denen des Bulkeisens abweichen, wurde in mehreren Arbeiten gezeigt [183,188], so dass keine Dünnschichtkorrektur nötig ist. Berechnet man die Spannungen aus der direkt messbaren  $c$ -Gitterkonstante und vergleicht diese mit den Krümmungsmessungen und aus röntgenographischen Messungen an dickeren Schichten ermittelten Ergebnisse von Skrollan Detzler<sup>3</sup> (vergleiche Abbildung 4.14), sind diese im Rahmen der Fehler ununterscheidbar. Wie nach Kapitel 2.2.2 zu erwarten, ist kein Einfluss der Schichtdicke auf den mechanischen Spannungszustand feststellbar.

Zum Vergleich wurde die mechanische Spannung, welche nach dem oben beschriebenen Me-

<sup>3</sup> Die gezeigten Werte wurden aus den Messdaten der Bachelorarbeit neu berechnet, da andere mechanische Konstanten verwendet wurden.

**Abbildung 4.15.:** Vergleich der aus den gemessenen (101) Netzebenenabständen und aus (002) Reflexen über das Hooke'sche Gesetz berechneten in-plane Gitterkonstanten. Die gute Übereinstimmung der Werte spricht für Spannungen als Ursache für die tetragonale Verzerrung.



chanismus durch den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten induziert wurde, mit aufgetragen. Diese berechnet sich für die in dieser Arbeit behandelte Orientierung über die Gleichung [69]

$$\sigma(T) = \frac{(\alpha_{Fe} - \alpha_{Si}) \Delta T M_{(100)}}{1 - \bar{v}_{100}} \quad (4.7)$$

aus der Differenz  $\Delta T$  der Auslagerungstemperatur und der Messtemperatur, welche hier der Raumtemperatur entspricht. Der Verlauf wurde als rot gestrichelte Linie in der Abbildung 4.14 dargestellt. Obwohl die der Rechnung zu Grunde liegenden Werte relativ breiten Röntgenreflexen entnommen wurden, zeigt sich eine recht hohe Übereinstimmung der Messwerte mit dem theoretischen Verlauf. Abweichungen durch nicht vollständig abgebaute Defekte sind zu erwarten.

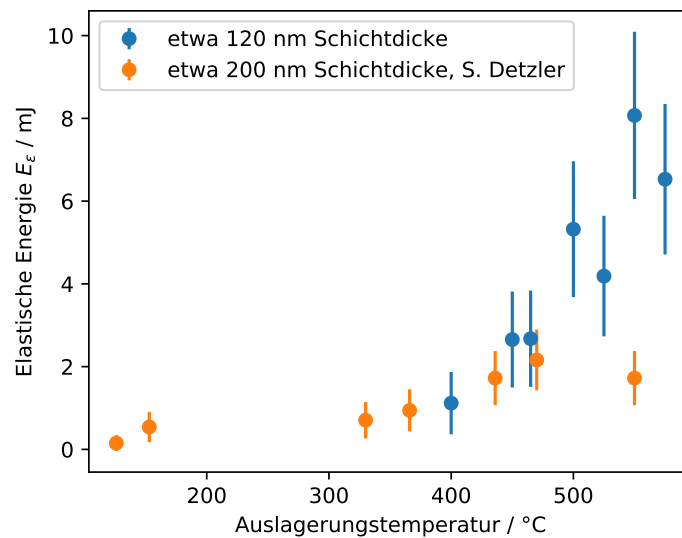
In den Ergebnissen vorheriger Arbeiten wurde noch kein Abgleich der berechneten Spannungen mit der messbaren in-plane-Gitterkonstante vorgenommen, da diese in den dort nicht vermessen wurde. Eine Berechnung folgt direkt nach Hooke aus der in-plane Spannung über

$$a = a_0 + a_0 \cdot \frac{\sigma_{ip}}{M_{hkl}}. \quad (4.8)$$

Die so gewonnenen Gitterkonstanten sind in Abbildung 4.15 direkt mit den aus (101) Reflexen berechneten Werten verglichen. Im Rahmen der fortgepflanzten Messungenauigkeit zeigt sich eine hohe Übereinstimmung. Da hier kein Versatz feststellbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die tetragonale Verzerrung allein durch elastische, thermisch induzierte Verformung herbeigeführt wird.

Berechnet man des Weiteren die elastischen Energien der unterschiedlichen Schichten über den in Gleichung 2.5 gegebenen Zusammenhang, wie in Abbildung 4.16 dargestellt, erklärt

**Abbildung 4.16.:** Aus den gemessenen Dehnungen berechnete elastische Energien für die Proben von Skrollan Detzler bei einer (110)-Fasertextur und einer Schichtdicke von etwa 200 nm, sowie für die Proben 21b und 25 bei einer (001)-Fasertextur und einer Schichtdicke von etwa 120 nm. Bei vergleichbaren in-plane-Spannungen zeigten letztere eine höhere elastische Energie.



sich die Änderung in der Textur mit der Schichtdicke. Bei vergleichbarer mechanischer Spannung zeigen die dünneren (100)-orientierten Filme bei höheren Auslagerungstemperaturen eine deutlich größere elastische Energie als die dickeren (110)-orientierten Schichten. Demnach ist, Kapitel 2.2.2 folgend, die (110)-Orientierung die die elastische Energie minimierende. Die geringste OF-Energie weist üblicherweise die dichtest gepackte Netzebene auf, die im kubisch-raumzentrierten Gitter der (110) entspricht. Letzteres ist sowohl experimentell [189] als auch durch theoretische Rechnung [190], auch speziell für  $\alpha$ -Fe [191, 192] bestätigt. Damit ist aus den vorliegenden Ergebnisse nicht klar, warum die Schichten zunächst mit einer (100)-Vorzugsorientierung aufwachsen. Da sich die GF und OF-Modifikationen aber nicht ändern ist die Triebkraft für die spätere Ausbildung einer (110)-Orientierung bei zunehmender Schichtdicke aber wahrscheinlich auf die Reduktion der elastischen Energie zurückzuführen.

## 4.6. Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Vorcharakterisierung des Schichtsystems. Es wurde festgestellt, dass

- sich nur zwei Phasen nachweisen lassen, Ferrit und Zementit,
- die Carbidgehalt mit der C-Konzentration des Targets wächst,
- kolumnare Körner vorliegen,
- mit dem verwendeten Aufbau keine kohlenstofffreien Schichten hergestellt werden können und der C-Gehalt nicht vollständig kontrollierbar ist,

- die Korngröße der Ferrite nach 30 Minuten Auslagerungszeit unabhängig von derselben und dem Kohlenstoffgehalt ist,
- die Ferritkorngrößen lognormalverteilt sind,
- die normalisierte Verteilung temperaturinvariant ist und somit dem Begriff des normalen Wachstums genügt,
- das Kornwachstum mit der Temperatur durch die erhöhte Löslichkeit des C in der Eisen-Matrix und der damit verbundenen Reduktion auf der Korngrenze gemäß dem Defactants-Modell beschrieben werden kann,
- die maximale Kohlenstoffkonzentration in Ferrit und Korngrenze mit 1,5 at.% 15 mal höher liegt als die maximale theoretische Löslichkeit im Ferrit im thermodynamischen Gleichgewicht,
- eine durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht verursachte tetragonale Verzerrung in den Ferritkristallen auftritt,
- die in dieser Arbeit untersuchten Schichten in (001)-Fasertextur aufwachsen,

## 5. Elektromigrationsexperimente

Der Einfluss unterschiedlich hoher Stromdichten auf die Mikrostruktur und die C-Verteilung wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Die Probengeometrie blieb dabei unverändert. Der Übersichtlichkeit halber sind alle Messungen mit Ortsauflösung, sofern nicht anders angegeben, so dargestellt, dass der Minuspol der Schaltung auf der rechten Seite der Darstellung liegt, der Pluspol auf der linken.

### 5.1. Probenübersicht

Die Emig-Experimente stellten die Hauptaufgabe dieser Arbeit dar, dementsprechend groß ist hier auch die Anzahl der verwendeten Proben und der durchgeführten Experimente. Diese sind in der Übersicht in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Versuche sind dort nach Substrattemperatur und Stromdichte sortiert. Die Proben sind nach besputtertem Substrat fortlaufend durchnummeriert, die Benennung der Leiterbahn mit Buchstaben sowie die Flächengeometrie folgen dem im Anhang in Abbildung B.1 dargestellten Schema. Alle Schichten wurden ohne zusätzliche Kohlenstoffstreifen auf dem Target hergestellt, mit Ausnahme der Probe 20. Bei dieser wurde ein 10 mm breiter C-Streifen auf dem Target befestigt. Die C-Konzentration wurde wie in Kapitel 4 beschrieben abgeschätzt.

Ein experimenteller Durchlauf bezeichnet ein Emig-Experiment mit anschließender Untersuchung im REM. Ist bei mehreren Durchläufen nur ein Set von Parametern angegeben, wurde dieses über alle Durchläufe konstant gehalten. Bei variierten Parametern erfolgt die Angabe in der Tabelle paarweise getrennt durch Semikola. Beispielsweise wurde Leiterbahn 24 d in 6 Durchläufen für insgesamt 90 min bei  $2 \text{ MA/cm}^2$  und  $550^\circ\text{C}$  gehalten und anschließend für einen Durchlauf 15 min bei gleicher Temperatur einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  ausgesetzt.

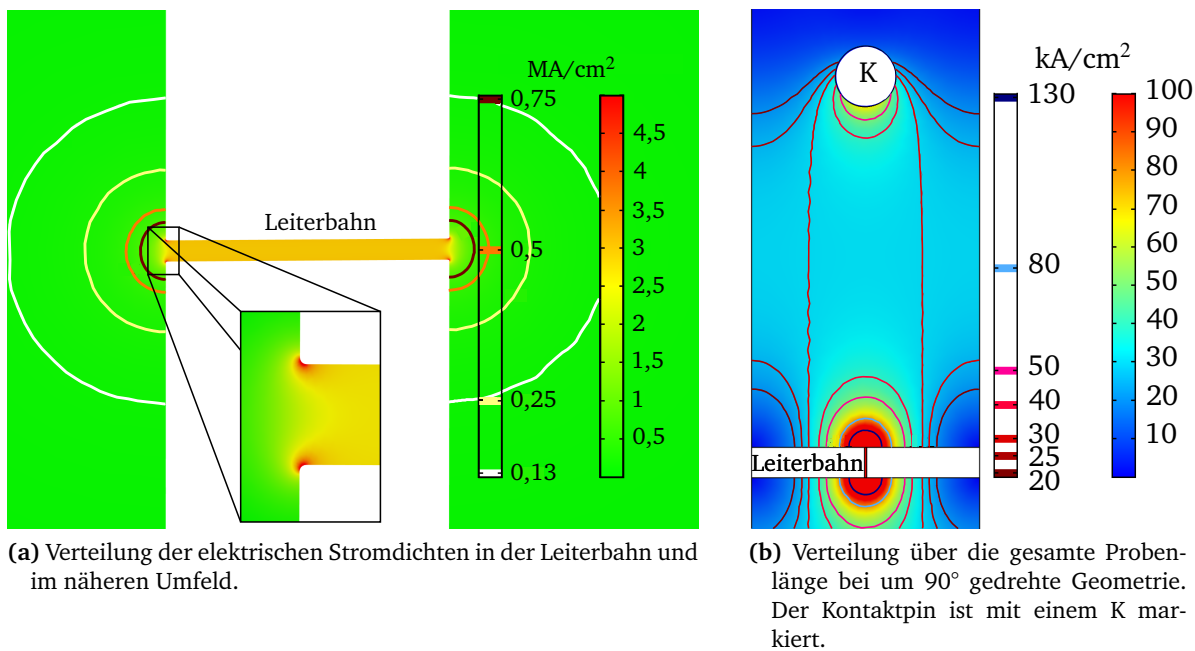
### 5.2. Stromdichtenverteilung in der Probengeometrie

Die Verteilung des elektrischen Feldes und der resultierenden Ströme und Stromdichten ist durch die Geometrie der Probe bestimmt. Eine beispielhafte Verteilung wurde via FE-Simulation berechnet. Die Ergebnisse für  $550^\circ\text{C}$  und  $3 \text{ MA/cm}^2$  sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Stromstärke und Schichtdicke wurden entsprechend der Probe 34 als 116,5 nm und 52,43 mA gewählt.

**Tabelle 5.1.:** Auflistung der in Elektromigrationsexperimenten verwendeten Proben. Die Einträge sind sortiert nach Substrattemperatur und elektrischer Stromdichte.

Probe	Bahn	Dicke nm	C-konz at. %	Durchläufe	Stromdichten MA/cm <sup>2</sup>	Temperatur °C	Zeit min
34	f	116,5±7	2,07±0,14	2	3	350	20
34	e	116,5±7	2,07±0,14	2; 1	3	400; 600	20; 38,83
35	f	119,4±4,2	2,55±0,34	1	3	450	0,34
34	d	116,5±7	2,07±0,14	2; 1	3	450; 600	20; 75,91
35	b	119,4±4,2	2,55±0,34	1	3,5	500	14,93
34	c	116,5±7	2,07±0,14	2; 2	3; 2	500; 550	20; 13150,3
24	e	128,7±3,3	1,84±0,04	3; 4	1; 3	550	45; 20
20	c	112±4,6	3,3±0,24	1	2	550	15
24	f	128,7±3,3	1,84±0,04	6	2,5	550	75,06
20	f	112±4,6	3,3±0,24	1; 2	2; 3	550	45
24	d	128,7±3,3	1,84±0,04	6; 1	2; 3	550	90; 15
20	d	112±4,6	3,3±0,24	1	3	550	15
24	c	128,7±3,3	1,84±0,04	7	3	550	105
28	a	142,32±3,5	1,84±0,04	2	3	550	10
28	b	142,32±3,5	1,84±0,04	2	3	550	20
28	c	142,32±3,5	1,84±0,04	2	3	550	60
28	d	142,32±3,5	1,84±0,04	1	3	550	15
28	e	142,32±3,5	1,84±0,04	2	3	550	120
28	f	142,32±3,5	1,84±0,04	1	3	550	120
34	b	116,5±7	2,07±0,14	4	3	550	369,7
35	a	119,4±4,2	2,55±0,34	1	3,5	550	13,83
20	a	112±4,6	3,3±0,24	1	4	550	15
24	a	128,7±3,3	1,84±0,04	5	4	550	31,4
24	b	128,7±3,3	1,84±0,04	1	4	550	2,4
20	b	112±4,6	3,3±0,24	1	5	550	15
20	e	112±4,6	3,3±0,24	1	6	550	15
32	c	119±5	1,93±0,16	1	1	600	15
31	a	115±7	2,46±0,24	3	1	600	45
32	a	119±5	1,93±0,16	1	1	600	15
31	b	115±7	2,46±0,24	3	1,5	600	45
32	b	119±5	1,93±0,16	1	1,5	600	15
31	c	115±7	2,46±0,24	3	2	600	45
31	g	115±7	2,46±0,24	1	2,5	600	15
31	d	115±7	2,46±0,24	3	3	600	6
31	e	115±7	2,46±0,24	2	3	600	26,97
32	d	119±5	1,93±0,16	1	3	600	2
32	f	119±5	1,93±0,16	1	3	600	15
34	a	116,5±7	2,07±0,14	2	3	600	5,96
34	g	116,5±7	2,07±0,14	2	3	600	19
31	f	115±7	2,46±0,24	1	4	600	5,4
32	g	119±5	1,93±0,16	1	4	600	15
29	b	123,4±2,9	1,64±0,03	1	1	650	15
29	c	123,4±2,9	1,64±0,03	1	1,5	650	15
29	d	123,4±2,9	1,64±0,03	1	2	650	15
29	f	123,4±2,9	1,64±0,03	1	3	650	15
30	a	136±4	2,05±0,21	1	3	650	5
30	b	136±4	2,05±0,21	1	3	650	10
30	c	136±4	2,05±0,21	1	3	650	20
30	d	136±4	2,05±0,21	1	3	650	30
30	e	136±4	2,05±0,21	1	3	650	45
30	f	136±4	2,05±0,21	1	3	650	60
30	g	136±4	2,05±0,21	1	3	650	120
29	g	123,4±2,9	1,64±0,03	1	4	650	15



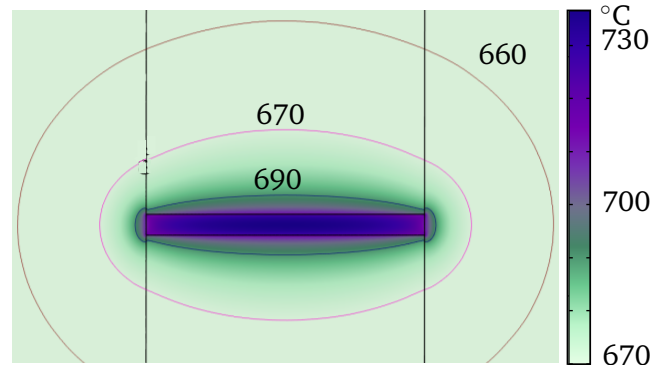


**Abbildung 5.1.:** Stromdichtenverteilung aus einer Finite-Elemente Simulation für das Elektromigrationsmodellsystem bei  $550^\circ\text{C}$  und  $3\text{ MA}/\text{cm}^2$ . Der Blick auf die  $200\text{ }\mu\text{m}$  lange Leiterbahn und die direkte Umgebung in 5.1a zeigt, dass die Stromdichten in der Leiterbahn homogen sind und in dem Kontaktpad schnell abfallen. Die um  $90^\circ$  gedrehte Übersicht über das Kontaktpad in 5.1b zeigt eine homogene Stromdichte in der Mitte des Kontaktes um die  $30\text{ kA}/\text{cm}^2$ . In beiden Darstellungen sind zwei verschiedene Stromdichtenbereiche mit entsprechenden Skalen gezeigt. Die mit K markierte Stelle in Abbildung 5.1b entspricht dem Kontaktpin im Experiment.

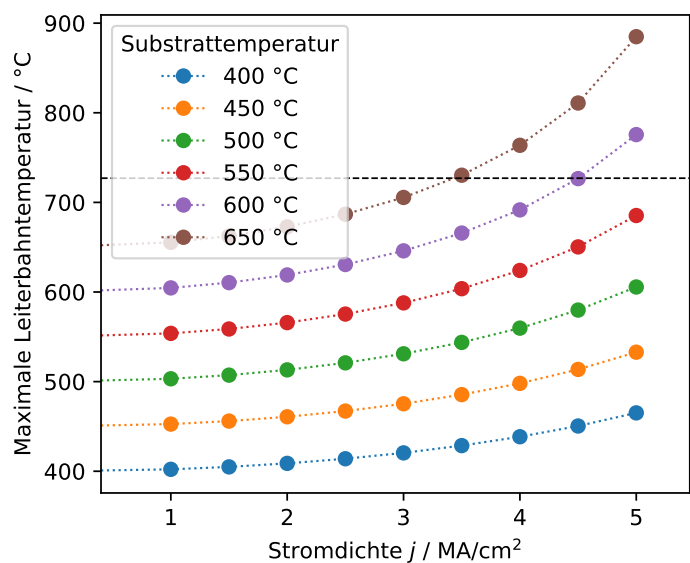
In der Betrachtung des näheren Umfelds der Leiterbahn (5.1a) ist die Homogenität innerhalb sowie der schnelle Abfall unter  $100\text{ kA}/\text{cm}^2$  am Ende der Leiterbahn gut zu erkennen. Auffällig sind die Spitzen in der Stromdichte am Übergang von Kontaktpad zu Leiterbahn (Vergrößerung in 5.1a). Diese Singularität entsteht durch die scharfen Übergänge von den Kontakten zur Leiterbahn und die daraus folgende Stauchung der elektrischen Feldlinien, wodurch sie sehr lokalisiert ist.

Die Stromdichteverteilung im Kontaktpad (5.1b) wird auf der Längenskala der Padbreite ebenfalls homogen. Die Stromdichte fällt im berechneten Beispiel im Mittelbereich des Kontaktes nicht unter  $30\text{ kA}/\text{cm}^2$ . Die höchste Stromdichte im Kontaktpad ist also um einen Faktor 100 kleiner als die innerhalb der zu testenden Leiterbahn. Dieser Faktor entspricht dem Verhältnis der Breite des Pads zur Breite der Leiterbahn und ist damit universell für alle durchgeführten Experimente anwendbar.

**Abbildung 5.2.:** Beispielhafte FE-Simulation der Temperaturverteilung bei 650 °C Substrattemperatur und einer Stromdichte von 4 MA/cm<sup>2</sup>. Der Temperaturanstieg ist auf die unmittelbare Umgebung der Leiterbahn beschränkt und zeigt sein Maximum im Mittelpunkt der Leiterbahn. In einer Entfernung von 100 μm von der Leiterbahn ist keine signifikante Änderung mehr feststellbar.



**Abbildung 5.3.:** Auftragung der aus FE-Simulationen gewonnenen Maximaltemperaturen der Leiterbahnen, welche mit Substrattemperatur und Stromdichte ansteigen. Bei höheren Temperaturen und Stromdichten kann die Phasenumwandlungstemperatur zum  $\gamma$ -Fe (schwarze, gestrichelte Linie) überschritten werden.



### 5.3. Finite-Elemente-Simulation der Temperaturverteilungen

Die tatsächliche Temperatur der Leiterbahn im Experiment ist nicht direkt messbar. Es ist zu erwarten, dass es trotz der guten Wärmeableitung durch das Si-Substrat zu einer Temperaturerhöhung über den vorgegebenen Wert durch Joulesche Wärme kommt. Eine Berechnung dieser Temperatur stellt ein hochgradig gekoppeltes Problem dar, da alle involvierten Materialkonstanten temperaturabhängig sind (vergleiche Kapitel 2.6). Aus diesem Grund wurden die Temperaturen als Abschätzung den FE-Simulationen entnommen. Eine exemplarische Temperaturverteilung ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Sie zeigt eine Probe bei der höchsten getesteten Substrattemperatur von 650 °C und mit 4 MA/cm<sup>2</sup> die höchste getestete Stromdichte, die nicht direkt zur Zerstörung der Leiterbahn führte. Zu einer signifikanten Temperaturerhöhung kommt es, wie zu sehen, sogar in diesem Extremfall nur im Umkreis von einigen zig Mikrometern um die Leiterbahn.

Über diese Simulationen wurden die Maximaltemperaturen der Leiterbahnen bei unterschiedlichen Bedingungen aus dem Maximalwert der Verteilung entlang der Leiterbahnlängsachse ermittelt. Die so erhaltenen Werte sind in Abbildung 5.3 für unterschiedliche experimentelle Bedingungen gezeigt. Die simulierten Temperaturen steigen wie zu erwarten mit Substrattemperatur und steigender Jouleschen Wärme durch höhere Stromdichten an.

Der Einfluss der Schichtdicke wurde im Bereich der existierenden Proben simuliert. Die Abweichung in der Temperatur vom Mittelwert überschreiten auch bei extremen Werten kaum 2 %, weswegen von einer weiteren Behandlung des Dickeneinflusses im Folgenden abgesehen wird.

In der Grafik ist die Übergangstemperatur in der Ferrit-Zementit Mischregion im Phasendiagramm zum  $\gamma$ -Eisen (Austenit) als schwarz gestrichelte Linie mit eingezeichnet. Bei Stromdichten größer als  $4,5 \text{ MA/cm}^2$  wird diese bei Substrattemperaturen von  $600^\circ\text{C}$  überschritten.

## 5.4. Elektrische Widerstandsmessungen über die Proben

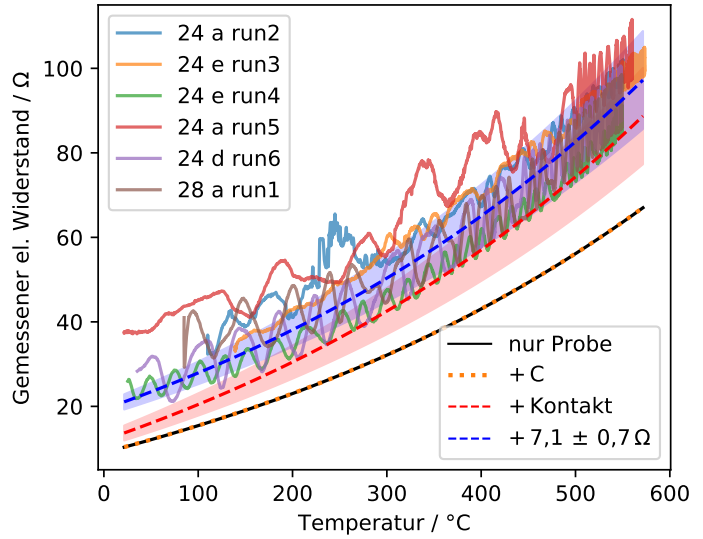
Wie der Schaltskizze in Abbildung 3.6 zu entnehmen ist, wurde der Verlauf der elektrischen Spannungen über die Proben bei  $U_2$  aufgezeichnet und über Gleichung 3.3 in den Probenwiderstand eingerechnet. Dabei wurden zwei unterschiedliche Arten von Messungen durchgeführt: Zum einen stichprobenartig Messungen mit geringeren Stromdichten von  $50 \text{ kA/cm}^2$  während des Einfahrens des Heizers auf die gewünschte Temperatur, zum anderen Aufnahmen im eigentlichen Emig-Experiment mit hohen Stromdichten. Da der verwendete Aufbau nicht durch Wahl einer Vierpunkt-Kontaktmessung auf eine möglichst gute Qualität der elektrischen Messungen optimiert wurde, zeigen diese Daten sehr häufig Artefakte und starkes Signalrauschen. Die gezeigten Verläufe entstammen den besten Datensätzen und repräsentieren damit den generellen Verlauf, aber nicht die mittlere Datenqualität.

### 5.4.1. Verlauf beim Aufheizen des Experiments

Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, wird mit steigender Proben­temperatur ein ansteigender elektrischer Widerstand  $R$  über dieselbe erwartet. Daher ist  $R$  ein Maß für die erwartungsgemäße Erwärmung der Leiterbahn.

Dies wird in diesem Kapitel an Messungen über die Proben 24 und 28 in der Aufwärmphase der Experimente demonstriert. Die Messwerte sind in Abbildung 5.4 gegen die Temperatur aufgetragen. Auf dem Signal liegt eine Schwingung, deren Frequenz sich mit steigender Temperatur erhöht. Da dies dem Pulsverhalten des sich einregelnden Heizelements entspricht, sehen wir hier vermutlich durch diesen induzierte Ströme in der Probe, die die messbaren Spannungen beeinflussen.

**Abbildung 5.4.:** Gemessener elektrischer Widerstand bei ausgewählten Experimenten in der Aufwärmphase, sowie der theoretische Widerstand über die Leiterbahn für folgende Bedingungen: Nur die Leiterbahn, reines Fe; inklusive der Erhöhung durch gelösten C; einschließlich der Kontaktpads; sowie Letzteres plus ein Offset von  $7,1 \pm 0,7 \Omega$ . Dieser ergab sich aus einem Fit und wird auf Kontaktwiderstände zurückgeführt und beinhaltet den Widerstand über den Aufbau.



Um die Messwerte mit dem theoretischen Verlauf zu vergleichen, wurden die nach Kapitel 2.6.1 erwarteten theoretischen Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho_{Fe}$  für reines  $\alpha$ -Fe (siehe Kapitel 2.6 und Anhang C) über die Gleichung

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{h \cdot b} \quad (5.1)$$

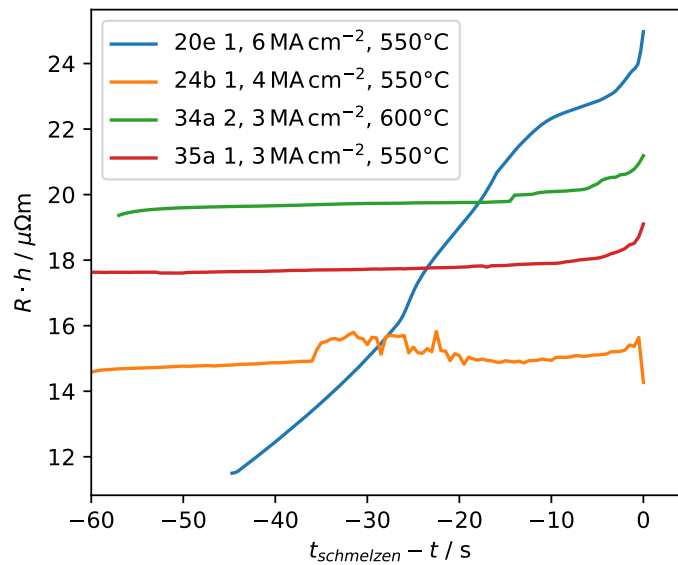
in einen elektrischen Widerstand umgerechnet. Die Länge  $l$  liegt dabei parallel zur Stromrichtung, die Breite  $b$  senkrecht. Die Schichtdicke wurde für dieses Kapitel mit  $h = 128 \text{ nm}$  abgeschätzt, was nahe an den beiden diskutierten Proben liegt.

Den größten Anteil des Gesamtwiderstands macht die zu testende Leiterbahn mit einer Breite von  $l = 15 \mu\text{m}$  und einer Länge von  $l = 200 \mu\text{m}$  aus. Die errechneten Werte sind als schwarze Linie in Grafik 5.4 mit den Messergebnissen aufgetragen.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des gelösten Kohlenstoffs auf den Widerstand der Leiterbahn berücksichtigt. Als C-Anteil wurde die vollständige Sättigung bei der Auslagerungstemperatur von  $465^\circ\text{C}$  angenommen, und der nach Gleichung 2.1 resultierende Anteil von  $0,004 \text{ at \% C}$  über die Gleichungen 2.19 und 2.20 in den Widerstand mit einberechnet. Dies führt zu einer Änderung des Widerstands im Prozentbereich und ist damit im Plot (orange gepunktete Linie, überlagert die schwarze) kaum auszumachen.

Im nächsten Schritt wurden die Kontakte als zusätzlich vom Strom durchflossene Dünnschicht näherungsweise in die Berechnung mit einbezogen. Dafür wurden der höchste und niedrigste mögliche Widerstand je nach gewählter Leiterbahn berechnet, indem der mittlere Steg des Messchips längst oder quer in ein Ersatzschaltbild eingerechnet wurde (vergleiche Abbildung

**Abbildung 5.5.:** Verhalten des elektrischen Widerstandes bei verschiedenen Leiterbahnen und unterschiedlichen experimentellen Parametern beim Versagen der Leiterbahn. Kurz zuvor ist bei allen Proben ein Anstieg des elektrischen Widerstands zu beobachten. Dies deutet auf eine Verringerung der Querschnittsfläche kurz vor der Zerstörung hin. Bei Probe 20e kam es auf Grund der hohen Stromdichte zum Aufschmelzen der Leiterbahn.



B.1). Aus dieser Rechnung ergibt sich der rot eingefärbte Bereich in Abbildung 5.4.

Ein Fit der aus den bisherigen Überlegungen erstellten Funktion an die Messdaten gibt eine zusätzliche Erhöhung des Widerstands von  $7,1 \pm 0,7 \Omega$ . Bei einem Eigenwiderstand des Messaufbaus von  $1,0 \pm 0,8 \Omega$  (siehe Kapitel 3.3) ergibt sich ein Widerstand von  $5,8 \pm 0,8 \Omega$  zwischen Kontaktierung und Fe-Dünnschicht. Da sich auf Fe-Dünnschichten beim Kontakt mit Sauerstoff spontan eine sehr dünne natürliche Oxidschicht bildet [193–195], welche einen höheren elektrischen Widerstand aufweist als das reine Metall, ist ein erhöhter Kontaktwiderstand zu erwarten.

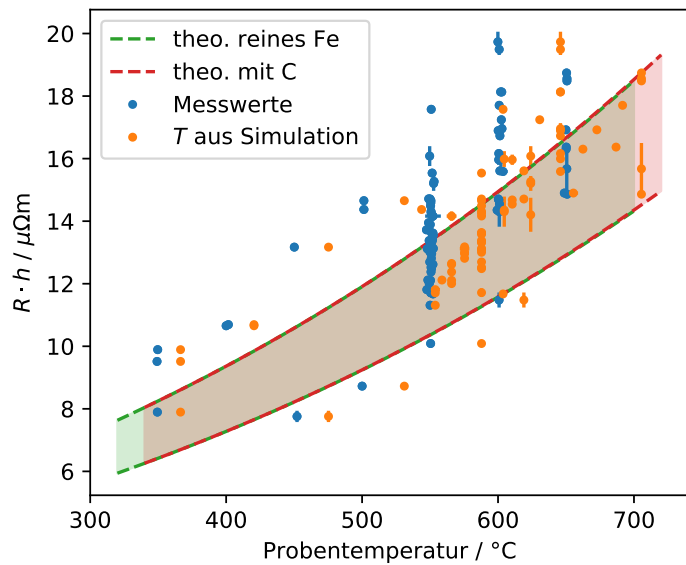
Da diese Messungen mit sehr kleinen Stromdichten von kleiner oder gleich  $50 \text{ kA/cm}^2$  durchgeführt wurden, kann Joulesche Wärme in diesen Überlegungen vernachlässigt werden.

#### 5.4.2. Verhalten beim Leiterbahnversagen

Kam es zum Versagen der Leiterbahn, konnte in den Sekunden zuvor ein Anstieg des elektrischen Widerstands beobachtet werden (siehe Abbildung 5.5). Dieses Verhalten ist aus Experiment [196] und Simulation [197] bekannt und wird üblicherweise auf längerer Zeitskala auf die Bildung von Poren und Hügeln zurückgeführt. Diese verringern den Querschnitt der Leiterbahn, bis es zur Unterbrechung oder dem Schmelzen des Leiters durch sich sukzessive steigenden elektrischen Widerstand und damit einhergehender steigender Jouleschen Wärme kommt.

In der Abbildung mit dargestellt ist die Messung über die Probe 20e. Bei dieser kam es bei einer Stromdichte von  $6 \text{ MA/cm}^2$  zum vollständigen Aufschmelzen der Leiterbahn, was sich in der

**Abbildung 5.6.:** Auftragung der Mediane der gemessenen elektrischen Widerstände im Emig-Experiment gegen die mittlere, am Substrat gemessene Temperatur während des Experiments, sowie gegen die aus den Simulationen bestimmten, bei diesen Bedingungen vorherrschenden Temperaturen in der Leiterbahn. Der Vergleich mit den dargestellten theoretischen Verläufen mit und ohne gelöstem C zeigt ein nicht unterscheidbares Verhalten.



Erhöhung des Widerstands widerspiegelt. Die Unterschiede zwischen den restlichen Verläufen sind durch unterschiedliche Kontaktwiderstände und Substrattemperaturen zu erklären.

### 5.4.3. Widerstandsentwicklung im Elektromigrationsexperiment

Die Widerstandsmessungen im Emig-Experiment erlauben auf Grund der hohen Messpunktzahl durch die längere Messzeit eine stabilere Bestimmung des Widerstands, da sich der Puls des Heizers aus dem Signal herausmittelt. Zusätzlich wurden die Proben lange genug auf der Temperatur gehalten, dass es zur Diffusion in den Proben kommen und sich das C-Löslichkeitslimit der Temperatur entsprechend einstellen kann. Der Einfluss des C auf den Widerstand kann also höher ausfallen als beim Aufwärmen der Leiterbahn.

Um die Messwerte mit diesen Überlegungen sinnvoll abzugleichen, wurden die Widerstände mit der individuellen Schichtdicke multipliziert. Es wurden nur Messungen berücksichtigt, deren Standardabweichung die Hälfte des Medianwertes nicht überschritt, um besonders veräuschte Messungen auszuschließen. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden Messungen, bei denen ein begründeter Verdacht auf einen Kurzschluss innerhalb der Vakuumkammer bestand. Dieser äußerte sich durch einen deutlich niedrigeren Widerstand gepaart mit unveränderten Mikrostrukturen bei Parameterpaarungen, bei denen in anderen Messungen eine Veränderung beobachtet werden konnte.

Von den verbleibenden Proben wurden die Medianwerte der Widerstände gegen die Substrattemperatur in Abbildung 5.6 aufgetragen (blau). Mit dargestellt sind die theoretischen Verläufe im Bereich des kleinsten bis höchsten erwarteten Widerstands durch die Probengeometrie mit und ohne gelöstem C. Der in Kapitel 5.4.1 bestimmte Offset im Widerstand wurde

ebenfalls berücksichtigt.

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, lagen die tatsächlich in der Leiterbahn vorliegenden Temperaturen über den Substrattemperaturen. Daher wurden die gemessenen Widerstände zusätzlich gegen die aus den Simulationen ermittelten Leiterbahntemperaturen aufgetragen, welche die Joulesche Wärme berücksichtigen und damit eher den experimentellen Gegebenheiten entsprechen (orange).

Die Messpunkte folgen im Wesentlichen dem erwarteten Verlauf. Die Korrektur der Temperatur erhöht die Übereinstimmung weiter. Abweichungen sind durch die stark variierenden Kontaktwiderstände zu erklären. Die geringen Schwankungen der Widerstände innerhalb einer Messung, erkennbar an den kleinen Standardabweichungen, sprechen für eine relativ hohe Stabilität der Temperatur innerhalb der Stromkreise. Auf Grund der hohen Schwankungsbreite zwischen den einzelnen Messungen ist eine weitere Auswertung der elektrischen Messwerte allerdings nicht sinnvoll durchzuführen.

## 5.5. Kohlenstoffbewegung

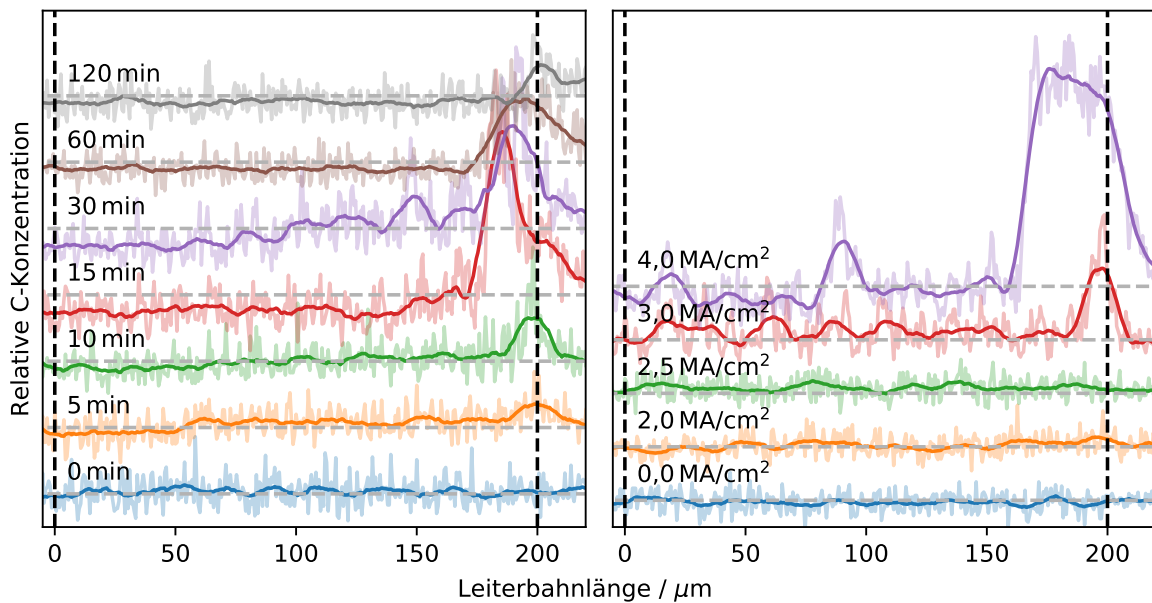
Die Kohlenstoffbewegung innerhalb der Leiterbahn wurde systematisch wie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben bei jeder Messung per EDX-Mapping beobachtet. EDX ist keine sensitive Methode für leichte Elemente, so dass nur große Änderungen sichtbar werden und diese auch nur qualitativ zu betrachten sind. Intensive Messungen führen im REM zu zunehmender C-Deposition aus dem Restgas der Vakuumkammer, so dass möglichst nur Leiterbahnen untereinander verglichen werden sollten, die dieselbe Anzahl und Art an Messungen erlebt haben (siehe dazu auch Kapitel 7.1).

Nichtsdestotrotz konnten in einigen Messungen eindeutig durch den Strom verursachte Konzentrationsänderungen beobachtet werden. In allen Leiterbahnen, die eine Veränderung zeigen, scheint C zum Minuspol der Leiterbahn bewegt worden zu sein, was einer positiven effektiven Ladung gemäß Kapitel 2.5 und damit den in vorherigen Experimenten gemachten Beobachtungen der Emig von C in Ferrit entspricht (siehe Kapitel 2.5.3).

### 5.5.1. Zeitabhängigkeit

Die Zeitabhängigkeit der Kohlenstoffbewegung konnte in Probe 28 beobachtet werden. Die Leiterbahnen dieser Probe wurden bei einer konstanten Temperatur von 550 °C für unterschiedliche Zeitintervalle einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  ausgesetzt. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in der linken Grafik in Abbildung 5.7 dargestellt.

Das Messsignal auf Leiterbahn 28f (blaue Kurve) vor dem Experiment zeigt eine homogene Oszillation um das in grau gestrichelt dargestellte Konzentrationsniveau der Kontrollpads.



**Abbildung 5.7.:** Qualitative EDX-C-Profile der Proben 28 (links) und 24 (rechts) über verschiedene Leiterbahnen. Diese liegen dabei zwischen den vertikalen schwarz gestrichelten Linien. Die Messergebnisse (mit höherer Transparenz dargestellt) wurden mit einem Savitzky-Golay-Filter über 39 Datenpunkte geglättet. Probe 28 wurde bei 550 °C Substrattemperatur für unterschiedlich lange Zeiten auf einer maximalen Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> gehalten. Die Leiterbahnen der Probe 24 wurden bei der gleichen Temperatur von 550 °C unterschiedlichen Stromdichten ausgesetzt. Bei beiden Probensets ist bei längerer Zeit beziehungsweise höherer Stromdichte eine deutliche Verschiebung und eine Aufstauung des C nahe dem Minuspol der Leiterbahn zu erkennen.

Nach 5 min zeigt sich ein leichter Peak auf der rechten Seite, am Minuspol der Leiterbahn 28a (orange). Nahe dem Pluspol sinkt die mittlere Konzentration etwas ab. Nach 10 min hat sich dieser Effekt auf der nächsten Leiterbahn verstärkt (grün).

Nach 15 min ist am Minuspol der Bahn 28c (rot) ein Doppelpeak erkennbar, zunächst der bereits zuvor beobachtete etwa auf dem Übergang von Leiterbahn zu Kontakt, sowie ein um mehr als doppelt so hoher zweiter Peak vor dem erstgenannten in der Leiterbahn. Die Verarmung im verbleibenden Leiterbahnbereich hat sich noch verstärkt.

Nach 30 min ist am Minuspol der Bahn 28d (violett) immer noch ein Doppelpeak vorhanden. Der Peak auf der dem Pluspol zugewandten Seite wird aber im Verhältnis zum Peak auf der dem Minuspol zugewandten Seite kleiner. Diese Veränderung setzt sich in der Leiterbahn 28e (braun) nach 60 min weiter fort. Des Weiteren fällt die Verarmung nahe dem Pluspol kleiner aus als zuvor beobachtet.

Nach 120 min ist kaum noch eine Verarmung innerhalb der Leiterbahn 28g (grau) zu erken-



nen, auch die Anreicherung am Minuspol fällt deutlich kleiner aus als zuvor. Es scheint aber eine Anreicherung im elektrisch positiv geschalteten Kontaktpad auf der rechten Seite zu geben.

Zusammenfassend bildet sich bei dieser Paarung aus Stromdichte und Temperatur nach kurzer Zeit eine Anreicherung von C am Minuspol einer Leiterbahn aus. Vor dieser reichert sich zusätzlicher C an und es kommt zu einer Aufstauung, welche sich im Folgenden langsam wieder abbaut. Gleichzeitig kommt es zu einer Verarmung im Rest der Leiterbahn, welche sich später ebenfalls wieder abschwächt. Nach längerer Zeit verschwindet auch der zuerst beobachtete Anreicherungspeak.

### 5.5.2. Stromdichtenabhängigkeit

Der Einfluss der Stromdichte konnte an verschiedenen Proben übereinstimmend beobachtet werden<sup>1</sup> und wird hier am Beispiel der Probe 24 diskutiert. Die Ergebnisse der Messungen auf den verschiedenen Leiterbahnen nach 15 min auf unterschiedlichen Stromdichten bei einer Substrattemperatur von 550 °C sind in der rechten Grafik der Abbildung 5.7 gezeigt.

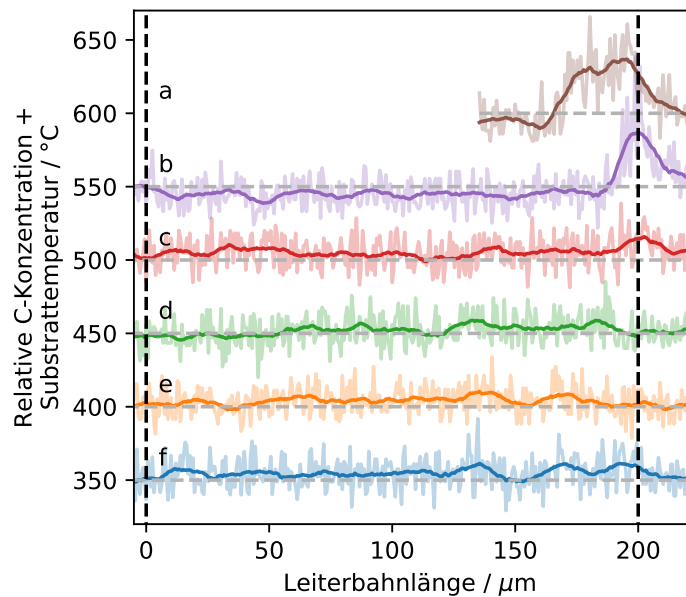
Wie bei den zuvor vorgestellten Ergebnissen in Messungen über die Leiterbahnen vor dem Emig-Experiment wurde eine homogene Verteilung des Messsignals um das Level der Kontrollpads beobachtet. In der Abbildung wird dies am Beispiel von Leiterbahn 24e (grün) gezeigt. Bis zu einer Stromdichte von einschließlich  $2.5 \text{ MA/cm}^2$  ist daran keine Änderung beobachtbar, wie an den Leiterbahnen 24d (orange) und 24f (blau) in der Abbildung exemplarisch gezeigt. Bei einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  zeigt sich in der Leiterbahn 24c (rot) eine größere Anzahl von signifikanten Schwankungen im C-Signal sowie eine Anreicherung am Minuspol der Leiterbahn. Eine deutliche Verarmung nahe dem Pluspol, wie im vorherigen Unterkapitel 5.5.1 vorgestellt, ist in dieser Probe nicht auszumachen.

Anders liegt der Fall in Leiterbahn 24a (violett) bei einer Stromdichte von  $4 \text{ MA/cm}^2$ . Hier ist die Verarmung deutlich ausgeprägt. Die Anreicherung am Minuspol fällt ebenfalls ausgeprägter aus als zuvor und reicht auch weiter in die Leiterbahn hinein. Der Peak in der Mitte der Leiterbahn ist im Vergleich mit der später diskutierten Mikrostrukturaufnahme in Abbildung 5.30c in Kapitel 5.10 auf eine Anreicherung von C an einem Defekt in der Leiterbahn zurückzuführen und sollte daher auf der Suche nach einer Systematik ignoriert werden.

Folglich ist bei 550 °C Substrattemperatur eine Migration von C in EDX-Messungen erst oberhalb eines Stromdichte-Schwellenwertes feststellbar. Ist dieser überschritten, steigt die Menge messbar bewegten Kohlenstoffs mit der Stromdichte an. Diese Interpretation deckt sich mit den Beobachtungen aus länger durchgeführten Experimenten, die in Abschnitt 5.6.2 besprochen werden.

<sup>1</sup> Vergleichbare Beobachtungen wurden bei den Proben 20, 24, 29 und 31 durchgeführt.

**Abbildung 5.8.:** Im EDX detektierbare Veränderung der C-Migration mit der Temperatur an der Probe 34, gemessen bei verschiedenen Leiterbahnen und einer konstanten Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  für 20 min. Die Leiterbahnen liegen zwischen den vertikalen Linien. Bis einschließlich  $450^\circ\text{C}$  ist keine Abweichung von der Kontrolle erkennbar, später zeigt sich eine mit der Temperatur wachsender Anhäufung am Minuspol der Leiterbahn.



### 5.5.3. Temperaturabhängigkeit

Die Veränderung der beobachtbaren C-Verschiebung mit der Temperatur ließ sich an der Probe 34 beobachten. Bei dieser wurden die verschiedenen Leiterbahnen jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen für 20 min einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  ausgesetzt. Die Temperaturen wurden von der höchsten zur niedrigsten in  $50^\circ$  Intervallen variiert, um die Wahrscheinlichkeit einer Beeinflussung allein durch die Temperatur möglichst gering zu halten. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Bis zu einer Temperatur von einschließlich  $450^\circ\text{C}$  sind keine signifikanten Änderungen in der C-Verteilung im Messsignal zu erkennen. Bei  $500^\circ\text{C}$  bildet sich in Leiterbahn c ein C-Peak am Minuspol der Leiterbahn aus, welcher sich in Leiterbahn b bei  $550^\circ\text{C}$  noch verstärkt. Hier ist auch erneut eine leichte C-Verarmung im Rest der Leiterbahn gegen über den Kontrollpads zu beobachten.

Bei Leiterbahn a kam es bei einer Substrattemperatur von  $600^\circ\text{C}$  bereits nach 6 min zum Versagen der Leiterbahn. Der Bereich zwischen  $120 \mu\text{m}$  und dem Minuspol blieb aber intakt, so dass dieser Bereich in die Betrachtung mit einbezogen werden kann. Hier ist sowohl der zuvor besprochene Peak direkt am Übergang zum Kontakt zu sehen als auch der vorgelagerte zweite Peak in der Leiterbahn.

Folglich gilt hier, ähnlich wie zuvor bei der Abhängigkeit von der Stromdichte beobachtet, dass oberhalb eines Schwellenwertes in der Temperatur der Anteil des durch den Strom bewegten beobachtbaren C mit der Temperatur ansteigt. Unterhalb dieses Wertes kann mit dieser Methode keine C-Verschiebung beobachtet werden. Allerdings betrug die längste Messdauer

unterhalb von 500 °C 20 min. Zur Überprüfung ist hier in Zukunft eine Messung mit längerer Messdauer von Nöten.

## 5.6. Mikrostrukturentwicklung

Im Folgenden werden die beobachteten Veränderungen der Mikrostruktur durch den Stromfluss diskutiert. Alle Mikrographien sind dabei so dargestellt, dass der Elektronenfluss von rechts nach links erfolgte. Bei dieser Ausrichtung wurde den Beobachtungen aus Kapitel 5.5 folgend der C von links nach rechts bewegt. Werden ganze Leiterbahnen ohne Skala gezeigt, so entspricht die volle Länge immer 200  $\mu\text{m}$  und die Breite 15  $\mu\text{m}$ .

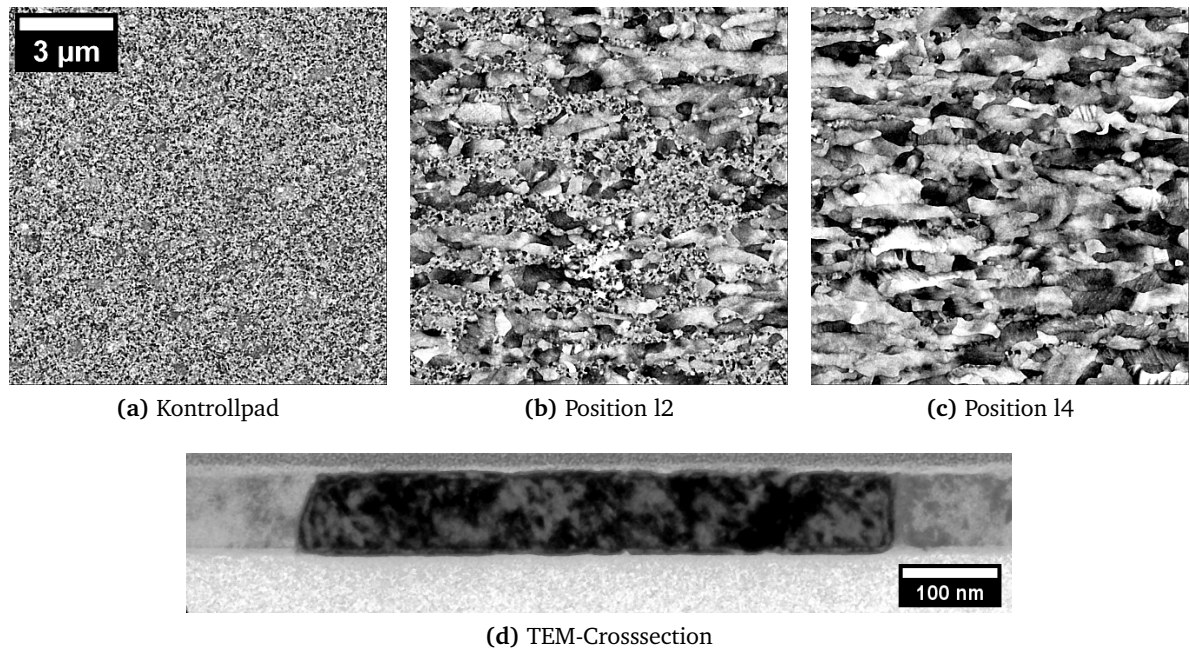
### 5.6.1. Bei hohen Stromdichten und/oder hohen Temperaturen

Bei ausreichend hohen Temperaturen und Stromdichten wurde im Probensystem eine gravierende Veränderung der Mikrostrukturen beobachtet. Es bildeten sich abnormal gewachsene Körner mit einer präferierten Wachstumsrichtung parallel zur Stromrichtung im zuvor nanokristallinen Gefüge. Diese weisen mehrere Mikrometer Durchmesser und Aspektverhältnisse von bis zu 7 auf. Ein Beispiel für eine besonders starke Veränderung ist in Abbildung 5.9 gegeben.

Die gezeigte Probe 20a wurde für 15 min bei einer Temperatur von 550 °C einer Stromdichte von 4  $\text{MA}/\text{cm}^2$  ausgesetzt. Wie in Abbildung 5.9a zu sehen, blieb die Mikrostruktur der Kontrollpads dabei nanokristallin und nahezu unverändert. Die Leiterbahn zeigt hingegen mit zunehmender Nähe zum Minuspol eine immer höhere Dichte abnormal gewachsener Körner. Dies, die Asymmetrie entlang der Leiterbahn und die unveränderten Kontrollpads sprechen gegen einen reinen Temperatureffekt durch die hohen Substrattemperaturen. Auch ein rein durch Joulesche Wärme verursachtes Kornwachstum ist aus zwei Gründen auszuschließen: Erstens auf Grund der hohen Aspektverhältnisse der neu entstandenen Körner. Das Kornwachstum würde in diesem Fall wie in Kapitel 2.2 beschrieben gleichmäßig über alle Körner verlaufen. Zweitens wurde in Experimenten bei Temperaturen oberhalb der bei diesen Bedingungen maximal zu erreichenden Werte (siehe Kapitel 5.3) kein vergleichbares abnormales Kornwachstum in Regionen ohne Stromfluss beobachtet.

Die neu gewachsenen Strukturen sind nach wie vor kolumnar, dass heißt die Körner erstrecken sich über die volle Schichtdicke der Leiterbahn, was stichprobenartige Kontrollen mit TEM-Querschnitten zeigten (vergleiche Abbildung 5.9d).

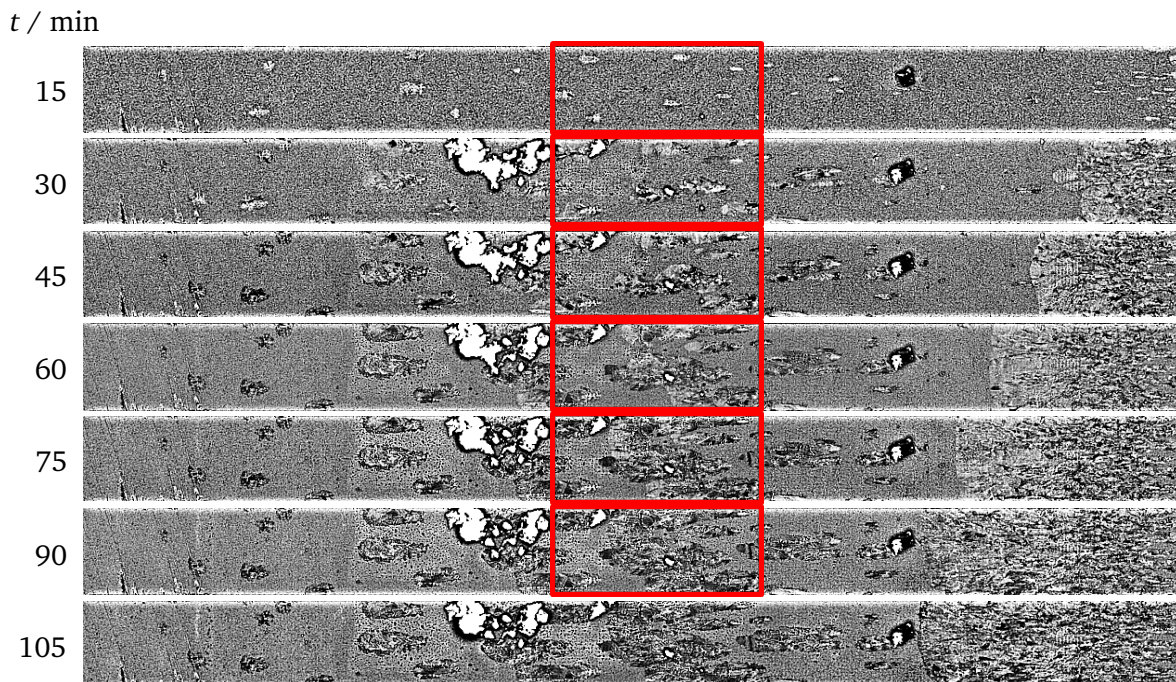
Die Abhängigkeit des Ausmaßes der Veränderung von verschiedenen Prozessparametern wurde systematisch untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Unterkapiteln zusammengefasst.



**Abbildung 5.9.:** Extremes Beispiel einer Mikrostrukturveränderung durch hohe Stromdichten entlang einer einzelnen Leiterbahn in der Probe 20a nach 15 min auf 550 °C bei 4 MA/cm<sup>2</sup>. In Abbildung 5.9a ist die Mikrostruktur des Kontrollpads nach dem Experiment gezeigt, in den Abbildungen 5.9b und 5.9c sind CBS-Aufnahmen in gleicher Vergrößerung an unterschiedlichen Stellen der Leiterbahn gezeigt. Anders als im Kontrollpad zeigt sich hier ein deutlich abnormales Kornwachstum. Wie in der TEM-Aufnahme eines Schichtquerschnittes in Abbildung 5.9d gezeigt, reichen diese abnormal gewachsenen Körner durch die gesamte Schichtdicke, so wie auch die zuvor bestehenden kolumnaren Ferritkörner im Ausgangszustand (vergleiche Abb. 4.3). Die Kontraste innerhalb dieser Strukturen werden als FIB-Schäden und Defekte interpretiert. Somit werden die in Abbildung 5.9d sichtbaren Strukturen als einkristallin angenommen.

#### 5.6.1.1. Zeitabhängigkeiten

Um die Entstehung und das Wachstum der abnormal gewachsenen Strukturen zu verstehen, wurden unterschiedliche Proben bei jeweils gleich bleibenden Temperaturen und Stromdichten mehrfach in das Experiment eingebaut und nach definierten Zeitschritten untersucht. Ein typisches Beispiel der Beobachtungen ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Die hier gezeigten Übersichtsaufnahmen über die gesamte Leiterbahn 24c zeigen die Entwicklung in 15 min Zeitschritten auf 550 °C und 3 MA/cm<sup>2</sup> bei einer C-Konzentration von 1,84±0,04 at. %. Nach 15 min zeigen sich zunächst vereinzelte größere Körner, die im CBS-Bild heller erscheinen. Gehäufte sind sie am Minuspol zugewandten Übergang von Leiterbahn zu Kontaktpad zu beobachten. In den folgenden Zeitschritten wachsen die vereinzelten Strukturen in Richtung des Pluspols.



**Abbildung 5.10.:** Entwicklung der Mikrostruktur über die Zeit in der Leiterbahn 24c bei 550 °C und 3 MA/cm<sup>2</sup>. Mikrostrukturveränderungen zeigen sich vor allem an frühzeitig auftretenden Inhomogenitäten und nahe dem Minuspol. In den roten Kästen und über die stark veränderten Zonen wurden EBSD-Maps aufgenommen. Die hellen Flecken im Bild sind auf Verunreinigungen der Leiterbahnoberfläche zurückzuführen.

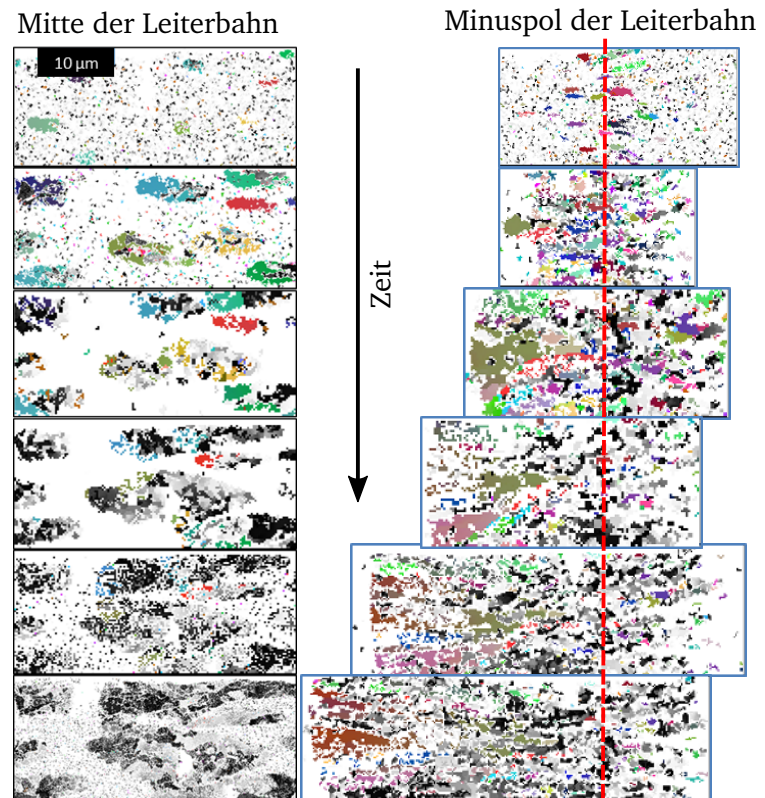
Der CBS-Kontrast wird dunkler. Auf der dem Minuspol zugewandten Seite bildet sich eine Front mit veränderter Mikrostruktur aus, die sich ebenfalls in Richtung des Pluspols in die Leiterbahn ausbreitet. Beide Entwicklungen kommen mit der Zeit zum Erliegen, was später noch näher diskutiert werden wird.

In den roten Kästen in Abbildung 5.10 sowie dem Übergang der Leiterbahn zum negativ gepolten Kontaktpad wurden EBSD-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der Abbildung 5.11 gezeigt sind und nun nacheinander besprochen werden. Hier wurden die Eulerwinkel der detektierten tetragonal verzerrten Ferritphase in Graustufen, die Orientierung der Carbide als RGB-Überlagerung<sup>2</sup> dargestellt. In der Messung wurden der EBSD-Software verschiedene Fe-Carbid Strukturen zur Anpassung an die aufgenommenen Kikuchi-Linien freigegeben. Auf diese Weise können die hell erscheinenden großen Strukturen in den Mikrostrukturaufnahmen als Fe<sub>3</sub>C-Körner identifiziert werden, deren Entwicklung zunächst in der Mitte der Leiterbahn diskutiert wird. Durch die Orientierungsdarstellung lassen sie sich über die Zeit weiterverfolgen, da sich ihre Textur nicht ändert. Sie wachsen in Richtung des Pluspols. Auf

<sup>2</sup> Rot-, Blau- und Grünwerte wurden auf die drei Eulerwinkel normiert und superponiert.



**Abbildung 5.11.:** EBSD-Maps passend zu den in Abbildung 5.10 gezeigten Leiterbahnen. Die vertikale Reihe entspricht den dort dargestellten roten Kästen, die rechte wurde auf der Minusseite der Leiterbahn am Übergang zum Kontaktpad aufgenommen. In Graustufenkontrasten ist aus der Superposition der Eulerwinkel die Orientierung von Ferritkörnern dargestellt, in Farbe die der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner als einzige detektierte Carbide. Letztere zeigen sich im Zeitverlauf immer auf der dem Pluspol der Leiterbahn zugewandten Seite von abnormal gewachsenen Ferritkörnern.

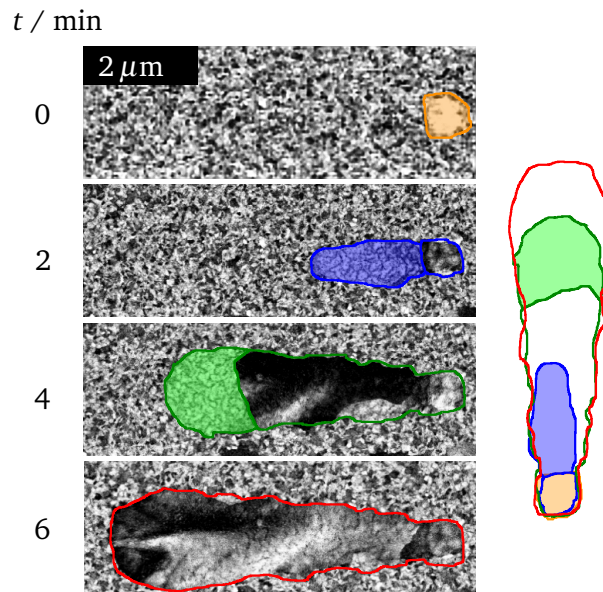


ihrer dem Minuspol zugewandten Seite bilden sich bereits im zweiten Zeitschritt deutlich sichtbar abnormal gewachsene Ferrite. Nach dreißig Minuten beginnen die Carbide von der dem Minuspol zugewandten Seite aus zu schrumpfen, das Phasenbild wird von abnormal gewachsenen Ferriten dominiert. Eine Bildung neuer  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner in der Mitte der Leiterbahn wurde nicht mehr beobachtet. Sobald alle Carbide verschwunden sind, kommt die Bildung abnormal großer Körner zum Erliegen. Auf Textur und Mikrostruktur der so entstandenen Ferritkörner wird in Kapitel 5.6.1.2 näher eingegangen werden.

Am Übergang zum Kontaktpad bilden sich eine deutlich höhere Zahl von  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körnern, was die Beobachtung einzelner Strukturen erschwert. Aber auch hier dehnen sich bestehende Carbidekörner entgegen der Elektronenflussrichtung mit der Zeit in die Leiterbahn aus, gefolgt von der Bildung abnormal großer Ferritkörner auf der dem Minuspol zugewandten Seite. Anders als in der Mitte der Leiterbahn bilden sich hier neue, nicht bereits im ersten Zeitschritt vorhandene Carbide aus, erkennbar an zuvor nicht vorhandenen kristallographischen Orientierungen. Dieser veränderte Bereich wird im Folgenden als Aufstauzone bezeichnet.

In der Probe 31d konnte bei einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  und einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  die Entwicklung einzelner abnormal wachsender Körner an verschiedenen Positionen in der Leiterbahn im Detail beobachtet werden. Bei einer C-Konzentration von 2,46 at.% zeigten sich

**Abbildung 5.12.:** Beobachtung des abnormalen Kornwachstums an einem einzelnen Korn in Leiterbahn 31d an Position 14 in Zeitschritten von 2 min bei einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  und einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$ . Die Umrisse des Korn wurden nachgezeichnet und Carbidregionen halbtransparent eingefärbt. Auf der rechten Seite wurden die markierten Regionen um  $90^\circ$  gedreht übereinander gelegt. Es zeigt sich eine hohe Übereinstimmung der Kornform im Startbereich. Wachstum erfolgt im Wesentlichen in Richtung des Elektronenflusses.

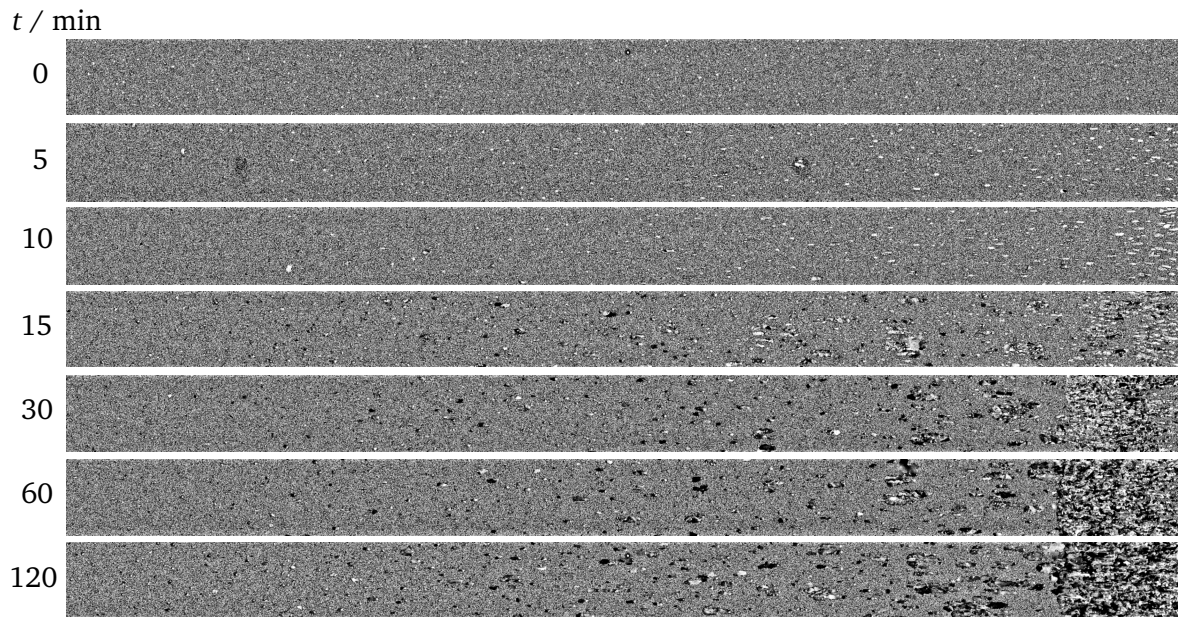


hier bereits nach der Auslagerung größere im EBSD als  $\text{Fe}_3\text{C}$  identifizierbare Körner. Ein solches wurde in der Abbildung 5.12 farbig markiert und seine Entwicklung mit der Zeit verfolgt. Nach zwei Minuten unter Strom war dieses Korn deutlich in Richtung des Pluspols verlängert. Die gesamte Struktur ist in der Abbildung in Blau dargestellt. Dabei wurde der dem Pluspol zugewandte, längere, farblich halbtransparent markierte Bereich als  $\text{Fe}_3\text{C}$  identifiziert. Der nur umrahmte, dem Minuspol zugewandte Bereich ist Ferrit. Die Zuordnung erfolgte hier durch Vergleich der Erscheinung im CBS-Bild mit solchen Körnern, die im EBSD direkt einer Phase zugeordnet werden konnten.

In derselben Weise wurden die Strukturen in den beiden folgenden Zeitschritten markiert. Legt man diese nachskizzierten Kornformen wie in Abbildung 5.12 auf der rechten Seite gezeigt übereinander, ist deutlich zu sehen, dass sich die Ausdehnung vor allem in Richtung des Pluspols ändert. Die Ursprungsform ist in alle anderen Richtungen so gut wie unverändert, das Wachstum quer zur Stromrichtung fällt deutlich kleiner aus als parallel zu ihr.

Die Leiterbahnen der Probe 28 wurden einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Im Unterschied zu den bisher diskutierten Proben wurde die Entwicklung der Mikrostruktur hier nicht durch wiederholtes Bestromen der gleichen Leiterbahn beobachtet, sondern jede Leiterbahn wurde für ein anderes Zeitintervall auf maximaler Stromdichte gehalten.

Die Ergebnisse dieser Messreihe (Abbildung 5.13) zeigen über alle Leiterbahnen ein mit den zuvor vorgestellten Messungen vergleichbares Verhalten. Es bilden sich zunächst größere Carbide, diese gehen über die Zeit in abnormal große Ferritkörner über. Zwei zusätzliche Beobachtungen können hier gemacht werden: Die Dichte großer Strukturen nimmt in Richtung



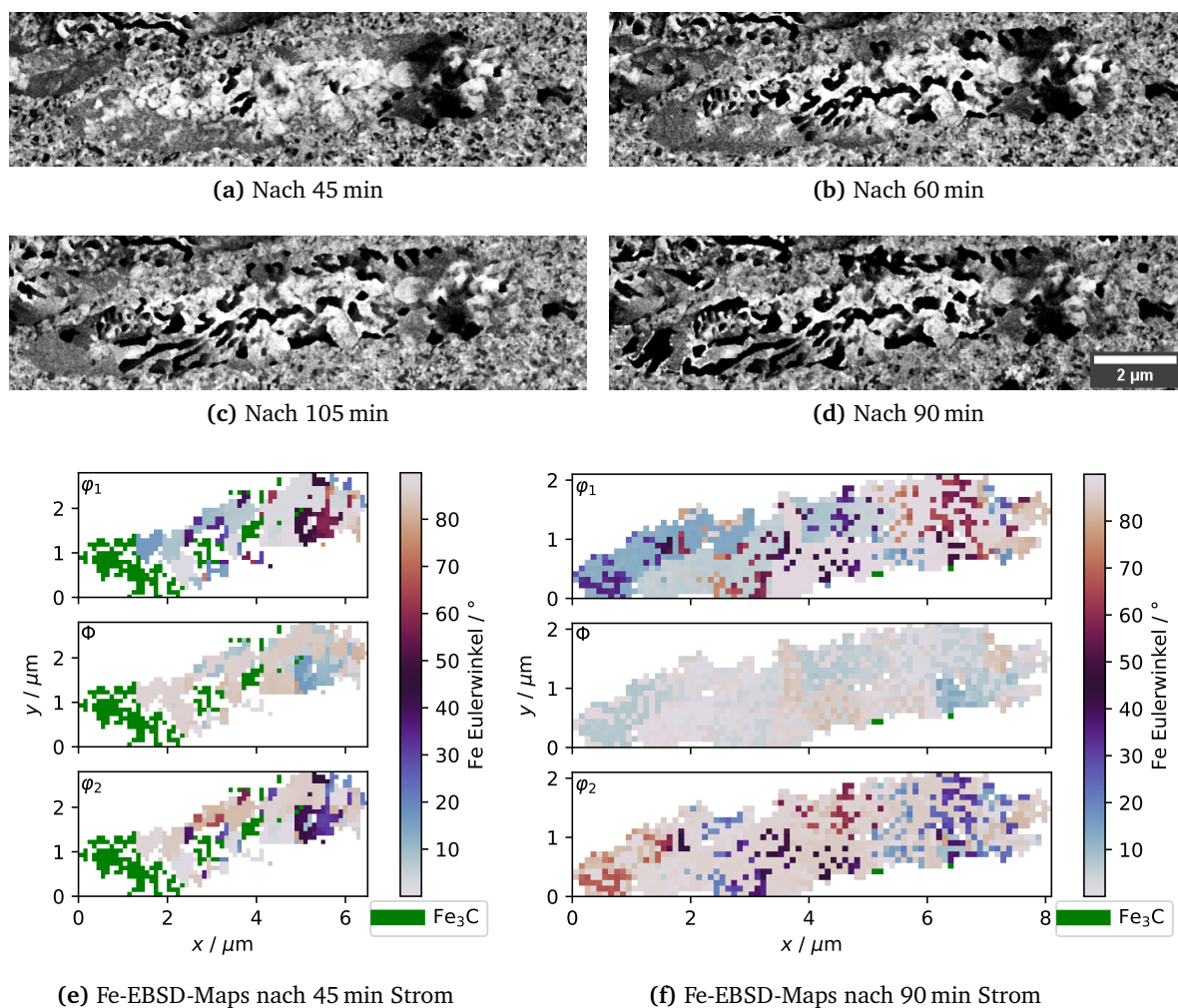
**Abbildung 5.13.:** Direkter Vergleich der verschiedenen Leiterbahnen der Probe 28. Alle wurden für die angegebenen unterschiedlichen Zeiten bei 550 °C einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Mit der Zeit nimmt Anzahl und Größe der abnormal gewachsenen Körner zu, bis es nach etwa 60 min zur Stagnation kommt.

des Minuspoles zu und die Ausdehnung der Aufstauzone stagniert nach einiger Zeit. Bei Letzterem fällt die Länge ebendieses Bereiches über unterschiedliche Leiterbahnen der gleichen Probe vergleichbar groß aus (siehe die Leiterbahnen bei 60 und 120 min in Abbildung 5.13).

#### 5.6.1.2. Mikrostrukturentwicklung innerhalb abnormal gewachsener Strukturen mit der Zeit

In einigen sehr seltenen Fällen bei besonders groß gewachsenen Strukturen bei sehr langer Bestromungszeit erwächst der Eindruck, dass diese Strukturen über ihre Gleichgewichtsgröße hinaus gewachsen sind. Diskutiert wird dies am Beispiel eines Kornverbundes in Leiterbahn 24c an Position 14. In der Abbildung 5.14 lässt sich die weitere Entwicklung nach Abschluss des Strukturwachstums verfolgen. Es bildet sich eine Mischung aus im CBS-Bild sehr dunkel und sehr hell erscheinenden Strukturen, welche sich in Richtung des Elektronenflusses durch den neu entstandenen Kornverbund ausbreiten. EBSD-Messungen mit 50 nm Messauflösung an diesen Stellen zeigen in den Fe-Maps (siehe die Abbildungen 5.14e und 5.14f), dass es sich bei der gewachsenen Fe-Struktur nicht um ein einzelnes Korn handelt. Es sind unterschiedliche Orientierungen messbar. Die zuvor beschriebene streifenförmige Struktur ist zu erraten. Der CBS-Kontrast ist also wahrscheinlich auf Ferritkörner unterschiedlicher Orientierung zu-





**Abbildung 5.14.:** Beobachtungen von Veränderungen innerhalb einer abnormal gewachsenen Struktur in der Leiterbahn 24c nach Abschluss des eigentlichen Wachstums unter weiter anhaltendem Stromfluss an Position 14 im CBS-Bild, als auch im EBSD. Die Substrattemperatur betrug 550 °C, die Stromdichte 3 MA/cm².

rückzuführen. Die hinter dem sich auflösenden  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn entstehenden Ferritstrukturen sind folglich nicht einkristallin, sondern setzen sich aus mehreren Körnern zusammen.

#### 5.6.1.3. Temperaturabhängigkeiten

Um die Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei ansonsten exakt gleichen Bedingungen zu untersuchen, wurden die Leiterbahnen der Probe 34 für eine Zeit von 5 min bei unterschiedlichen Temperaturen der gleichen Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  ausgesetzt. Um temperaturinduzierte Veränderungen der Mikrostruktur nach dem Abschluss des Emig-Experiments zu minimieren, wurde mit der höchsten Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  begonnen und die Probe sukzessive zur nächsten Temperaturstufe abgekühlt und dort die nächste Leiterbahn bestromt. Die niedrigste Temperatur betrug  $350^\circ\text{C}$ , die Schrittweite wurde  $50^\circ\text{C}$  groß gewählt.

Die Leiterbahnen bis einschließlich  $500^\circ\text{C}$  zeigten nach der Messzeit von 5 min kein erkennbares abnormales Kornwachstum (vergleiche Abbildungen 5.15a-c). Bei längeren Bestromungszeiten zeigen sich bei  $500^\circ\text{C}$  allerdings leichte Veränderungen (siehe Abschnitt 5.9, Probe 34c). Bei der Messung bei  $550^\circ\text{C}$  zeigt sich auch schon nach der relativ kurzen Bestromungszeit, wie nach den bereits diskutierten Messungen zu erwarten, eine Veränderung der Mikrostruktur, deutlich zu erkennen in den Abbildungen 5.15d-f. Das abnormale Wachstum langgestreckter Körner setzt ein.

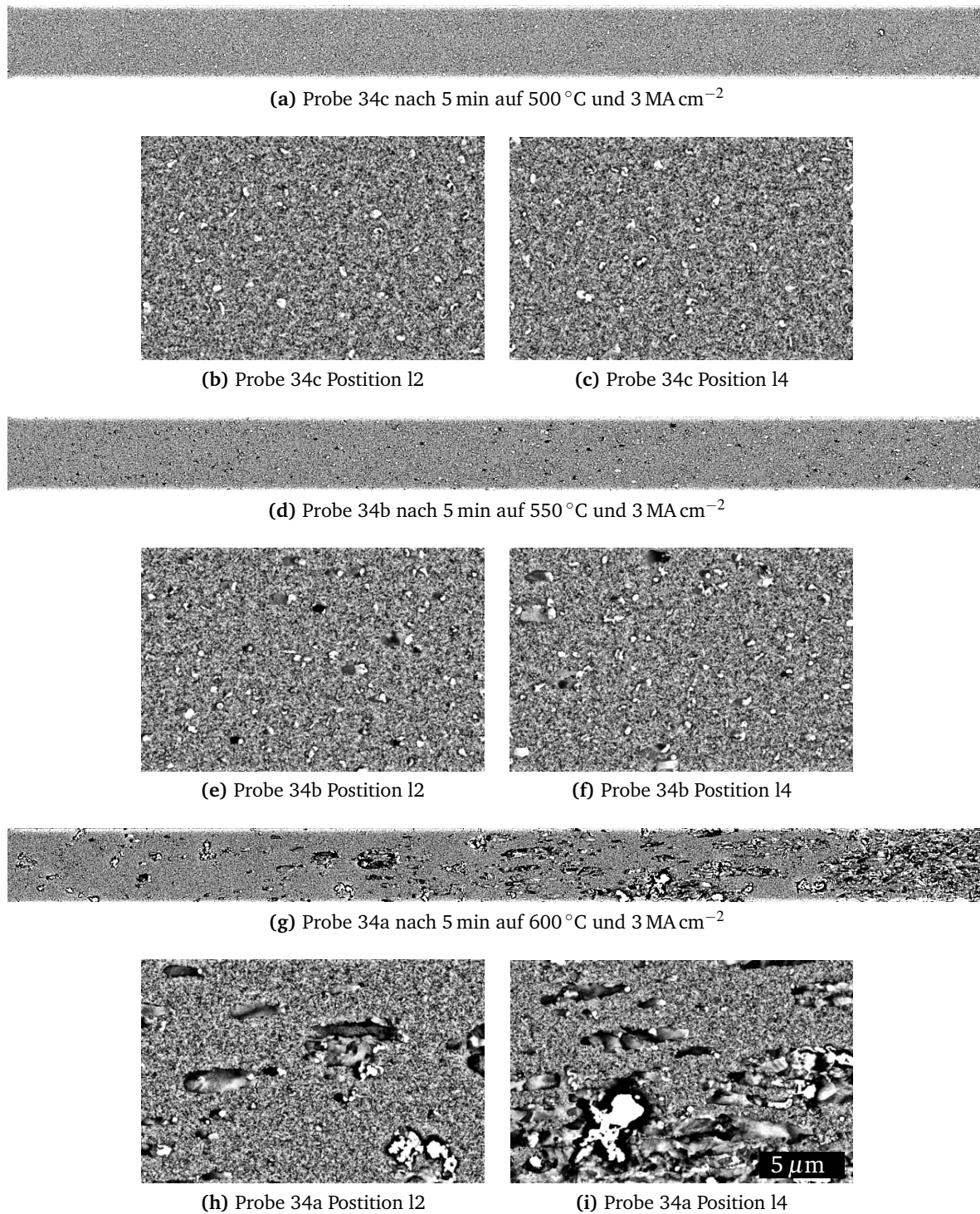
Bei  $650^\circ\text{C}$  hat sich bereits nach der kurzen Zeit von 5 min eine Aufstauzone am Minuspol der Leiterbahn gebildet und die abnormal gewachsenen Körner erreichen bereits Längen von über  $5 \mu\text{m}$ .

Die Geschwindigkeit der Veränderungen ist somit abhängig von der Temperatur, je höher die Temperatur, desto schneller finden die Veränderungen statt. Auch das Ausmaß der Veränderungen skaliert mit der Temperatur. Es ist möglich, dass unter eine gewissen Temperatur selbst bei hinreichend langer Zeit keine lang gestreckten Strukturen entstehen. Die durchgeführten Experimente decken aber diesen Bereich nicht ab.

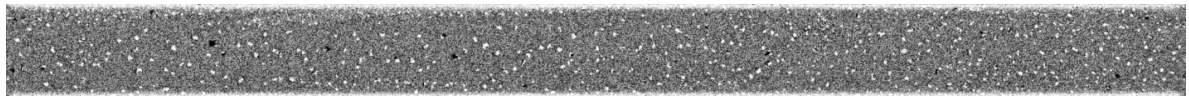
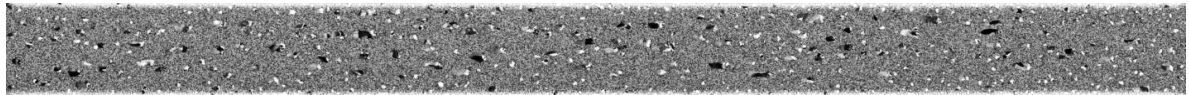
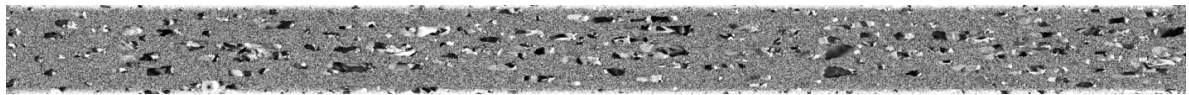
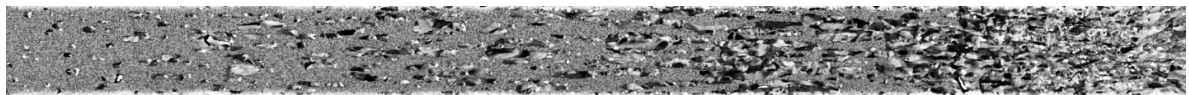
#### 5.6.1.4. Einfluss der Stromdichte

Der Einfluss der Stromdichte auf den Umfang der Änderungen wurde bei konstant gehaltener Substrattemperatur bei verschiedenen Proben untersucht<sup>3</sup> und ist hier exemplarisch am Beispiel der Probe 31 gezeigt (siehe Abbildung 5.16). Die vorgestellten Leiterbahnen dieser Probe wurden bei einer Substrattemperatur von  $600^\circ\text{C}$  für 15 min verschiedenen Stromdichten ausgesetzt. Bei der niedrigsten von  $1 \text{ MA/cm}^2$  in Leiterbahn 31a sind nur sehr leichte Änderungen erkennbar (für höhere Vergrößerung siehe Abbildung B.2 in Anhang B.2). Die Leiterbahnen e, d und f der Probe 24 zeigten nach deutlich längeren Messzeiten von bis zu 90 min bei

<sup>3</sup> 20,  $550^\circ\text{C}$ ; 24,  $550^\circ\text{C}$ ; 31,  $600^\circ\text{C}$  und 32,  $600^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 5.15.:** Unterschiedliche Leiterbahnen der Probe 34, die für die gleiche Dauer von 5 min einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> bei unterschiedlichen Substrattemperaturen ausgesetzt wurden. Die veränderten Mikrostrukturen werden mit zunehmender Temperatur größer.

(a) Probe 31a nach 15 min auf 600 °C bei 1 MA cm<sup>-2</sup>(b) Probe 31b nach 15 min auf 600 °C bei 1,5 MA cm<sup>-2</sup>(c) Probe 31c nach 15 min auf 600 °C bei 2 MA cm<sup>-2</sup>(d) Probe 31e nach 15 min auf 600 °C bei 3 MA cm<sup>-2</sup>

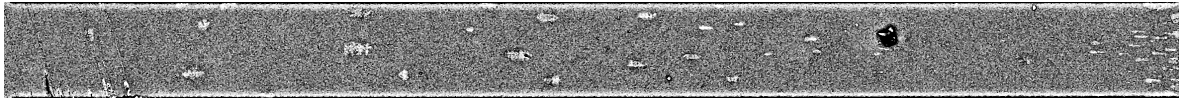
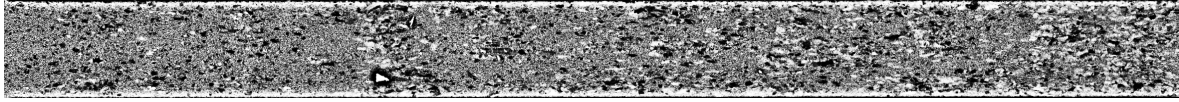
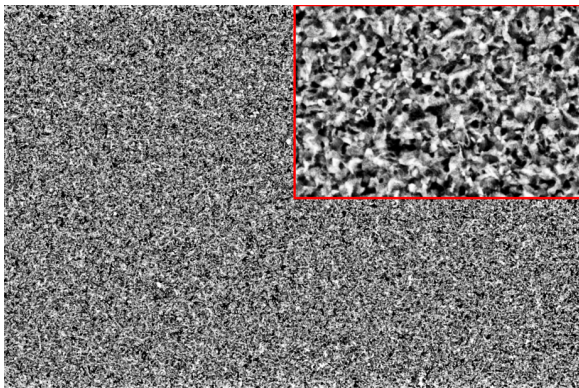
**Abbildung 5.16.:** Verschiedene Leiterbahnen der Probe 31, die bei gleicher Temperatur von 600 °C unterschiedlichen Strömen ausgesetzt wurden. Mit steigender Stromdichte steigt die Veränderung der Mikrostruktur erkennbar an.

Stromdichten von 1 bis 2,5 MA/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 550 °C ein ähnliches Verhalten. Abnormal gewachsene Strukturen sind nicht zu finden. Vereinzelt vor dem Experiment als Carbide vorliegende Körner (erkennbar am hellen Kontrast) nahe dem Pluspol der Leiterbahn haben den Kontrast verändert. Vergleicht man diese Kontraste mit an den gleichen Positionen aufgenommenen EBSD-Messungen, spricht dies für einen Phasenübergang zum Ferrit. Erhöht man die Stromdichte, nimmt die Anzahl der abnormal gewachsenen Körner erkennbar zu. Damit sprechen die Beobachtungen für eine Abhängigkeit der Veränderungen von der Stromdichte. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurde auch bei diesem Parameter beobachtet, dass es bei der Unterschreitung eines gewissen Schwellenwertes zu keiner Änderung des Gefüges kommt. Dieser scheint zusätzlich temperaturabhängig zu sein, da es, wie in Abbildung 5.16a zu sehen, bei 600 °C und einer Stromdichte von 1 MA/cm<sup>2</sup> zu abnormalem Kornwachstum kommt, während, wie in Kapitel 5.6.2 in Abbildung 5.24 zu sehen, bei gleicher Stromdichte und niedrigerer Temperatur keine Veränderungen zu beobachten sind, obwohl die Probe neunmal so lange auf der maximalen Stromdichte gehalten wurde.

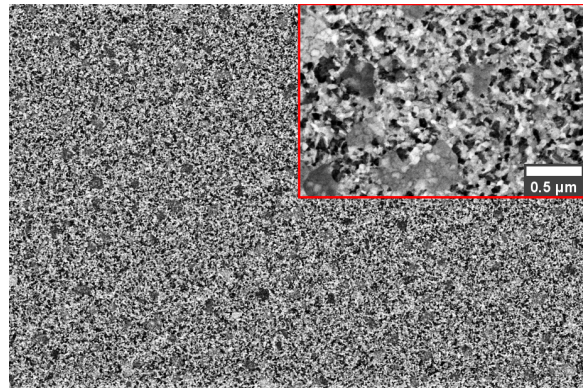
#### 5.6.1.5. Einfluss der Kohlenstoffkonzentration

Der Einfluss der C-Konzentration auf die Bildung abnormal wachsender Strukturen zeigt sich exemplarisch im direkten Vergleich der Proben 24c und 20d, zu sehen in Abbildung 5.17.

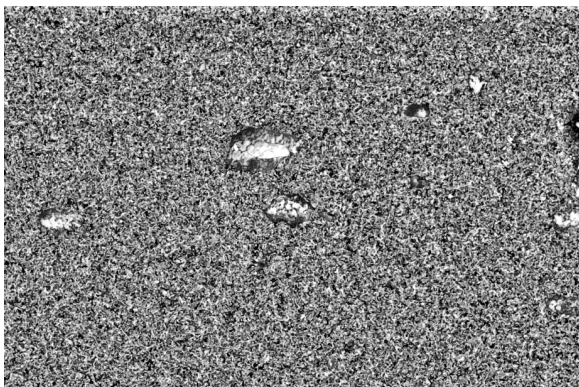


(a) CBS-Übersicht über Probe 24c nach 15 min auf 550 °C bei 3 MA cm<sup>-2</sup>(b) CBS-Übersicht über Probe 20d nach 15 min auf 550 °C bei 3 MA cm<sup>-2</sup>

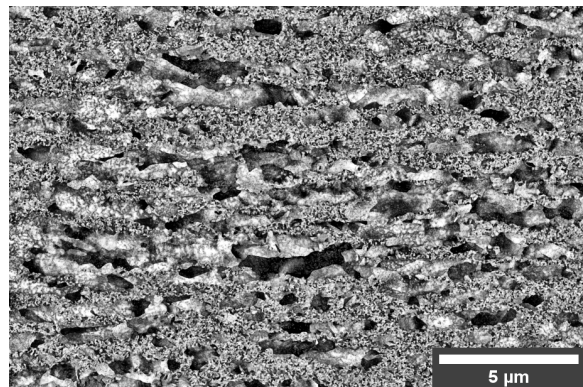
(c) CBS-Aufnahme der Probe 24c im Initialzustand



(d) CBS-Aufnahme der Probe 20d im Initialzustand



(e) CBS-Detailaufnahme aus Abbildung 5.17a



(f) CBS-Detailaufnahme aus Abbildung 5.17b

**Abbildung 5.17.:** Vergleichende CBS-Aufnahmen der Proben 24c und 20d mit deutlich unterschiedlichem C-Gehalt, beide in der Übersichtsaufnahme nach 15 min auf 550 °C bei 3 MA/cm<sup>2</sup> sowie in Detailaufnahmen an Position 14 vor und nach dem Strom. Letztere wurden bei gleicher Vergrößerung aufgenommen, so dass die Skala in Abbildung f für c-f gilt. Die C-Konzentration in Probe 20 wird mit  $3,3 \pm 0,24$  at. %, die der Probe 24 mit  $1,84 \pm 0,04$  at. % abgeschätzt. Der höhere C-Anteil zeichnet sich vor dem Experiment in den Teilaufnahmen mit höherer Vergrößerung durch die als größere Körner erkennbare Carbide ab. Die Abbildungen a und b zeigen die vollständige Leiterbahn, die Abbildungen c-f Detailaufnahmen bei gleichbleibender Vergrößerung.

Beide Proben wurden bei 550 °C einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Die Zeitintervalle der Untersuchung waren in beiden Fällen 15 min. Die C-Konzentration in Probe 20 wird mit 3,3±0,24 at % abgeschätzt, die in Probe 24 mit 1,84±0,04 at. %. Die Schichtdicken sind mit 112±4,6 nm und 128,7±3,3 nm vergleichbar.

Der Unterschied zwischen den beiden Proben zeigt sich bereits im Initialzustand nach der Auslagerung. Die Probe 20 zeigt in Abbildung 5.17d eine höhere Dichte von Fe<sub>3</sub>C-Körnern als Probe 24 in Abbildung 5.17c. Diese sind an ihrem flächig gleich bleibenden Kontrast und der, im Vergleich zu den umliegenden Ferriten, größeren Ausdehnung zu erkennen. Nach der Strombehandlung zeigen sich im Übersichtsbild in Probe 24c vereinzelt große Körner mit einer längeren Achse parallel zum Strom (siehe Abbildung 5.17a). Die Anzahl solcher Strukturen ist in der Probe 20 bei höherer C-Konzentration deutlich höher (siehe Abbildung 5.17b). Zusätzlich lässt sich in den vergrößerten Ausschnitten an Position 14 beider Leiterbahnen ein höheres Aspektverhältnis der gewachsenen neuen Strukturen in der Probe 20d beobachten (vergleiche Abbildungen 5.17e und 5.17f).

Folglich zeigen sowohl die Anzahl als auch das Aspektverhältnis der abnormal gewachsenen Körner eine Abhängigkeit von der C-Konzentration.

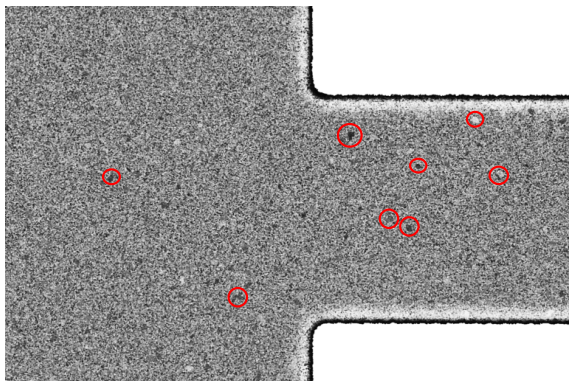
#### 5.6.1.6. Änderungen am Übergang zu Kontaktpads

Änderungen in der Mikrostruktur zeigen sich auch am Übergangsbereich der Leiterbahn zu den Kontaktpads. Die Form der Änderung ist dabei abhängig von der elektrischen Polung des jeweiligen Kontakts. Beispielhaft sind die Übergangsbereiche der Probe 20f vor und nach dem Stromfluss, in Abbildung 5.18 gezeigt. Diese Probe wurde bei einer Substrattemperatur von 550 °C zunächst für 15 min einer Stromdichte von 2 MA/cm<sup>2</sup> und anschließend einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> für die gleiche Zeitspanne ausgesetzt.

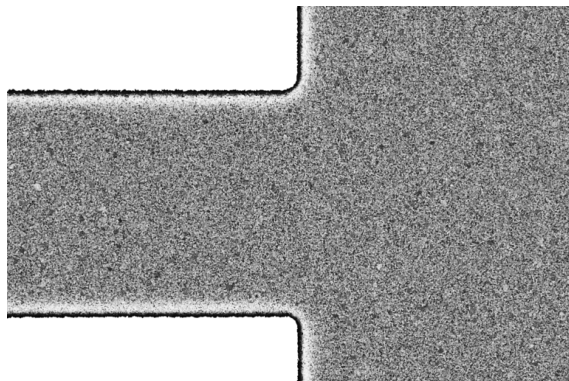
Betrachtet man zunächst den Übergang zum Pluspol, beobachtet man die Bildung von größeren Körnern mit Aspektverhältnis nahe Eins, die einen dunkleren CBS-Kontrast aufweisen als zuvor. Dies geschieht am Ende der Leiterbahn und im Kontaktpad in einem ellipsenförmigen Bereich um den Übergang zwischen den Beiden. An vielen Stellen korrespondiert die Position der veränderten Körner mit zuvor vorhandenen Carbiden, in den Abbildungen 5.18a, 5.18c, 5.18e und 5.18f mit roten Kreisen markiert. Folgt man der Leiterbahn weiter in Richtung des C-Flusses (also in Richtung des Minuspols), sind bereits etwa 15 µm vom Übergang zum Plus-Kontaktpad Körner mit größeren Aspektverhältnissen auffindbar.

Am Übergang zum Minus-Kontaktpad (Abbildungen 5.18b und 5.18d) ist die bereits beschriebene Aufstauzone erkennbar. Die Körner mit großen Aspektverhältnissen wachsen auf dieser Seite strahlenförmig den elektrischen Feldlinien folgend von der Leiterbahn aus in das Kontaktpad hinein. Dennoch bleibt die Orientierung dieser Körner identisch mit der innerhalb

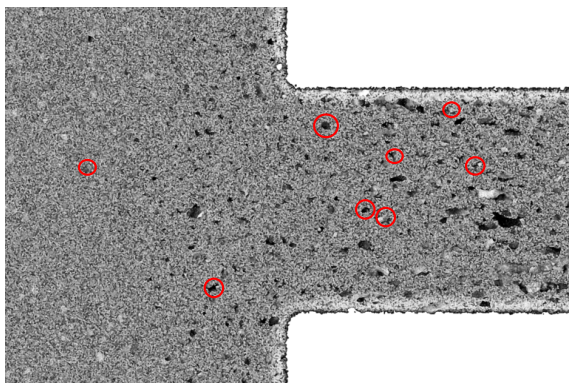




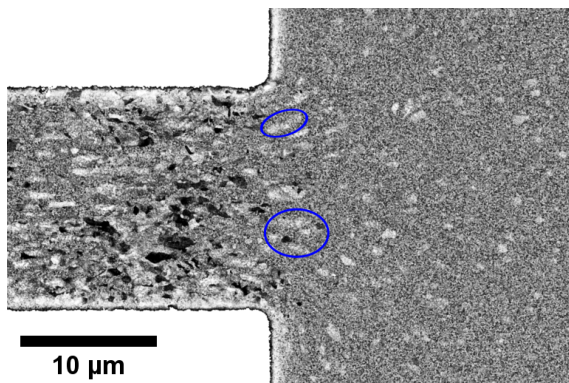
(a) Linker Übergang (Pluspol) zum Kontakt vor dem Experiment



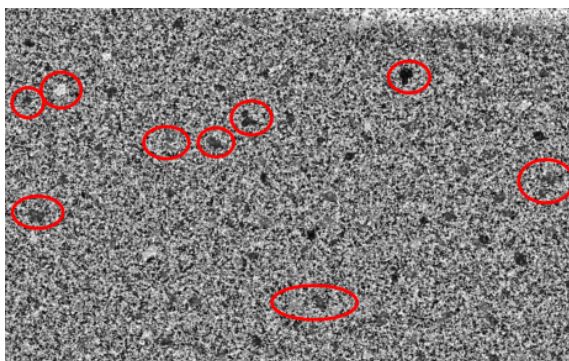
(b) Rechter Übergang (Minuspol) zum Kontakt vor dem Experiment



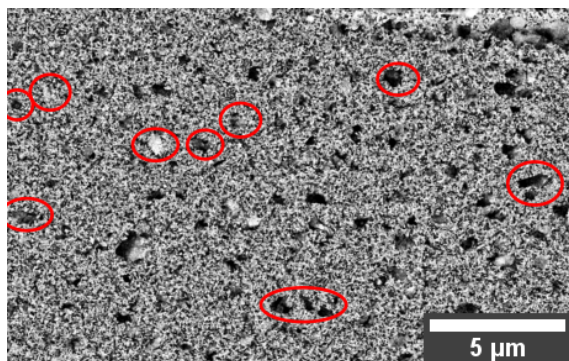
(c) Pluspol nach dem Experiment



(d) Minuspol nach dem Experiment

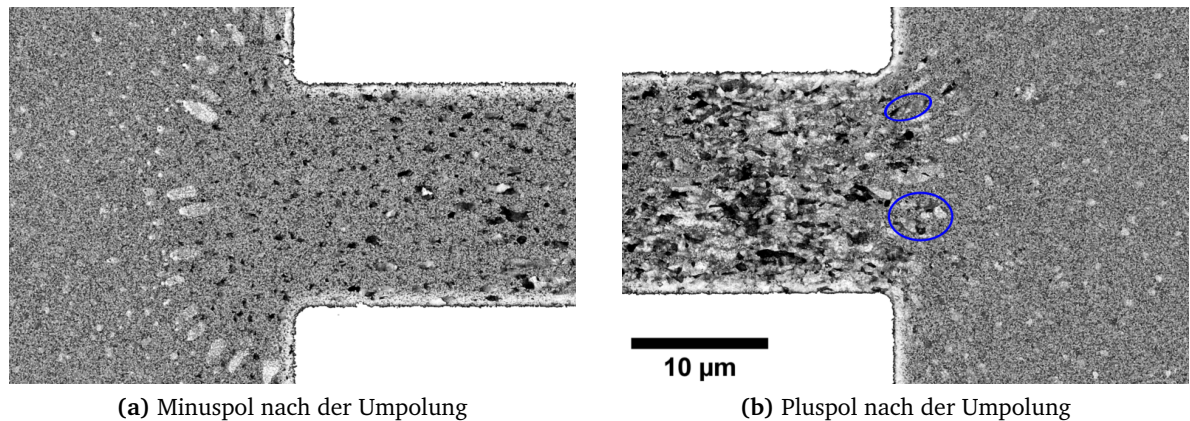


(e) Höhere Auflösung der Abbildung 5.18a



(f) Höhere Auflösung der Abbildung 5.18c

**Abbildung 5.18.:** Änderungen durch Stromeinfluss bei hohen Stromdichten am Übergang der Leiterbahn zum Kontaktpad am Beispiel der Leiterbahn 20f. Diese wurde für jeweils 15 min bei 550 °C einer Stromdichte von 2 und 3 MA/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Mit roten Kreisen sind Carbide am linken Übergang vor dem Experiment markiert, sowie dieselben Stellen nach dem Experiment. An diesen Orten zeigen sich Kontraständerungen und große Körner nach dem Strom.



**Abbildung 5.19.:** Übergänge der Leiterbahn 20f in die Kontaktpads an beiden Seiten nach jeweils 15 Minuten bei 2 und anschließend  $3 \text{ MA/cm}^2$  und anschließender Umkehr der Polung und weiteren 15 Minuten bei  $3 \text{ MA/cm}^2$ . Alle Experimente an dieser Probe fanden bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  statt.

der Leiterbahn, wie in EBSD-Messungen in diesem Bereich zeigen (exemplarisch gezeigt im Anhang B.4 in Abbildung B.5).

#### 5.6.1.7. Umkehr der Stromrichtung

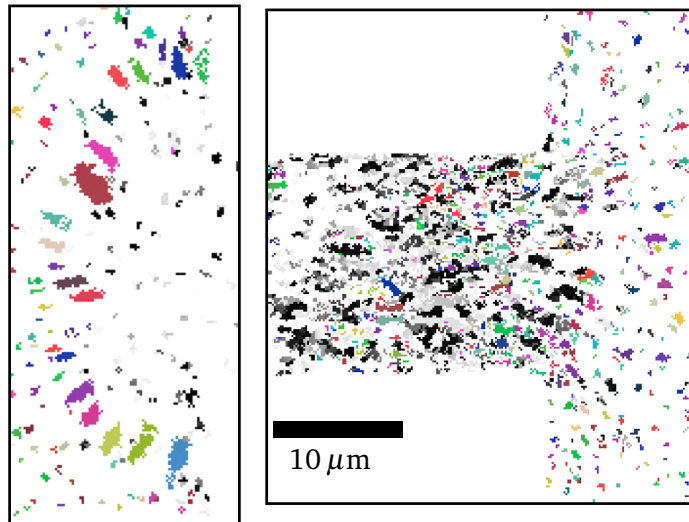
Emig wurde an vielen Stellen als zumindest anteilig reversibler Prozess beschrieben [45, 198–200]. Materietransport kann umgekehrt werden und Poren und Hügel können sich zurückbilden. Dies ist soweit kontrollierbar, dass es sich sogar als Schalter in der Mikroelektronik einsetzen lässt [44, 201].

Um die Reversibilität des hier beobachteten Effektes zu überprüfen, wurde bei Probe 20f nach je 15 min auf Stromdichten von 2 und  $3 \text{ MA/cm}^2$  bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  in üblicher Stromrichtung die Polung umgekehrt und die Probe für erneute 15 min bei gleicher Temperatur mit  $3 \text{ MA/cm}^2$  behandelt.

Da die Veränderungen in diesem Fall an den Übergängen von Leiterbahn zum Kontaktpad besonders gut zu sehen sind, wurden diese in Abbildung 5.19 nach dem Wechsel der Stromrichtung gezeigt. Dieselbe Stelle vor der Umpolung ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Vor dem Wechsel sind am Pluspol, wie bereits in Abschnitt 5.6.1.6 beschrieben, eine Ansammlung größerer, im CBS-Kontrast dunkel erscheinender Körner mit kleinen Aspektverhältnissen zu sehen. Am Minuspol zeigen sich die lang gestreckten Strukturen. Viele dieser Körner weisen einen hellen CBS-Kontrast und das für  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner typische Erscheinungsbild auf. Nach der Stromumkehr erscheinen viele dieser hellen Strukturen auf der nun positiv geschalteten Seite in einem dunkleren CBS-Kontrast, wie im Vergleich der Abbildungen 5.18d und 5.19b zu



**Abbildung 5.20.:** EBSD-Phasenzuordnung auf dem Übergang der Leiterbahn 20f zu den Kontaktpads. Die Orte der Aufnahmen entsprechen denen der Abbildungen 5.19a und 5.19b. Sowohl die neu auftretenden großen Körner als auch die großen Körner in den Kontaktpads konnten als Zementit (farbcodiert) identifiziert werden, die meisten größeren Körner innerhalb der Leiterbahn als Ferrite (in Graustufen).



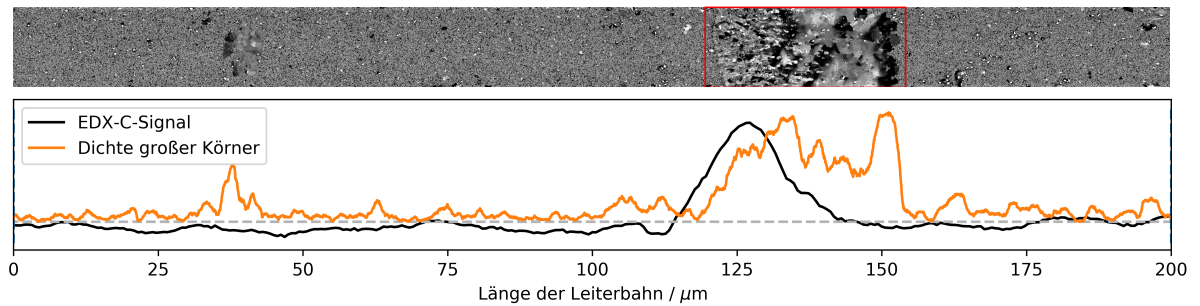
erkennen. Beispiele dieser Veränderungen wurden dort mit blauen Markierungen versehen. Auf der nunmehr als Minuspol geschalteten Seite der Leiterbahn bilden sich außerhalb des zuvor veränderten Bereichs strahlenförmig neue Strukturen mit hellem CBS-Kontrast und hohem Aspektverhältnis (siehe Abbildung 5.19a).

Nach der Umpolung wurde an beiden Übergängen eine EBSD-Messung durchgeführt, um eine eindeutige Phasenzuordnung vornehmen zu können. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 5.20 zu sehen. Auf Grund ihrer Größe und charakteristischen Form sind die Strukturen leicht den zuvor diskutierten CBS-Mikrographien zuzuordnen. Bei den neu entstandenen großen Strukturen in Abbildung 5.19a handelt es sich um Carbide, bei den Körnern mit Kontraständerung auf der Gegenseite handelt es sich nun um Ferrite.

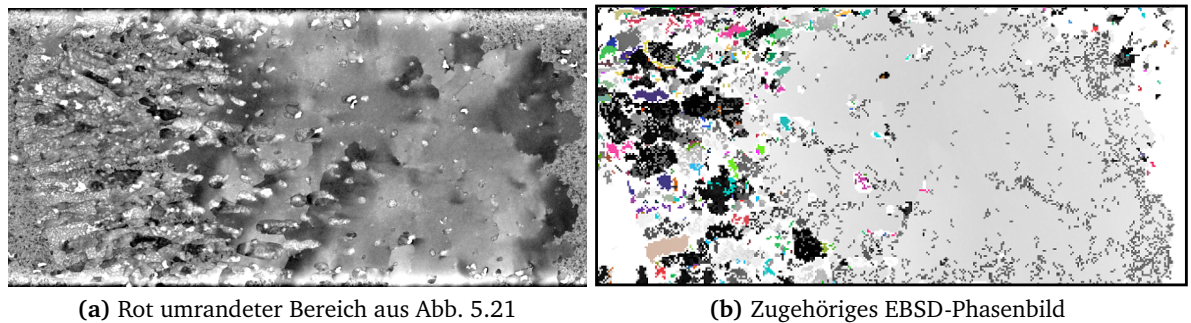
Diesen Beobachtungen nach ist eine Umkehr des Kohlenstofftransports durch eine Umpolung der Stromrichtung möglich, die Rückbildung der Mikrostrukturänderungen allerdings nicht. Der Kohlenstoff aus vorhandenen Carbiden wird entfernt und es kommt zu einer Phasenumwandlung zum Ferrit, welches in unveränderter Kornform zurückbleibt. Der abtransportierte C führt zur Bildung neuer  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner im jetzt negativ geschalteten Kontaktpad.

#### 5.6.1.8. Blockierende Körner

Der Einfluss großer, die Breite der Leiterbahn durchmessender Körner auf den besprochenen Effekt konnte in Probe 29 beobachtet werden. Diese wurde im Unterschied zu den anderen Emig-Proben nicht vor dem eigentlichen Experiment bei  $465^\circ\text{C}$  ausgelagert, sondern direkt nach dem letzten Lithographieschritt in das Experiment eingebaut und auf  $650^\circ\text{C}$  gebracht. Dadurch bildeten sich an einigen Stellen abnormal gewachsene Ferritkörner mit mehreren Mikrometern Durchmesser. Ein solches Korn lag direkt in der Leiterbahn 29d. Die Übersichts-



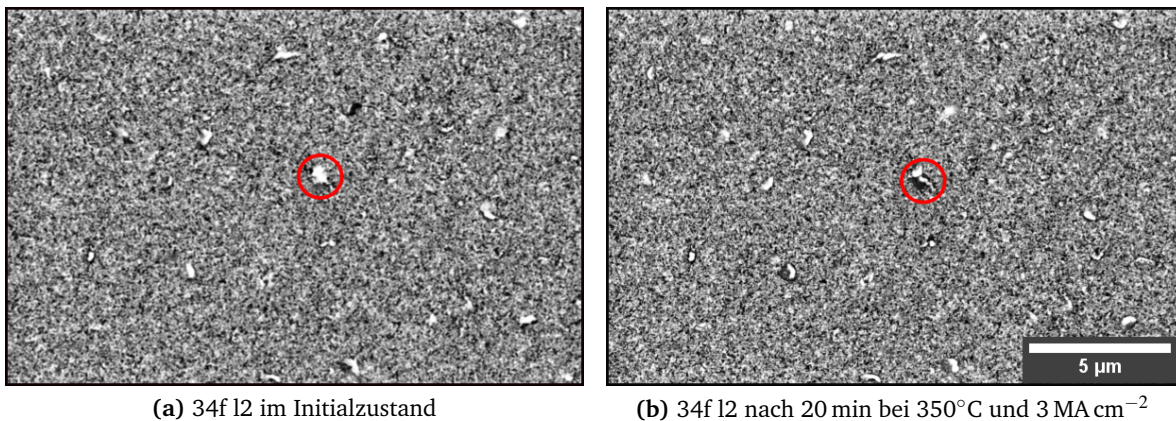
**Abbildung 5.21.:** Übersichtsbild der Leiterbahn 29 d nach 15 Minuten bei  $2 \text{ MA}/\text{cm}^2$  Stromdichte und  $650^\circ\text{C}$ . Diese Probe wurde vor dem Elektromigrationsexperiment nicht wie sonst ausgelagert, sondern direkt auf die Testtemperatur gebracht, was zu abnormalem Ferrit-Kornwachstum in der Leiterbahn führte. Dies blockierte den Migrationsweg, was am zusammen mit der Dichte großer Körner dargestellten C-Signal aus EDX-Messungen deutlich zu erkennen ist.



**Abbildung 5.22.:** Höher aufgelöste Aufnahme des in Abbildung 5.21 rot umrandeten Ausschnitts, sowie eine EBSD-Phasen- und Orientierungszuordnung des gleichen Bereiches. In Graustufen sind Ferrite dargestellt, in Farbe die  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner. Beide Aufnahmen zeigen die gesamte Leiterbahnbreite, die Höhe der Mikrographie entspricht also  $15 \mu\text{m}$ .

aufnahme in Abbildung 5.21 zeigt bereits nach 15 min bei einer Stromdichte von  $2 \text{ MA}/\text{cm}^2$  die Veränderung zu den bisherigen Beobachtungen sehr deutlich. Die sonst am Negativpol der Leiterbahn beobachtete gehäufte Bildung lang gestreckter Körner ist nun vor der Blockade zu beobachten. Noch deutlicher zu erkennen ist dies in der höher aufgelösten Aufnahme in Abbildung 5.22a. Die sehr homogene Struktur des blockierenden Korn zeigt einige kleinere Einschlüsse, die in einer EBSD-Messung als  $\text{Fe}_3\text{C}$  identifiziert werden konnten 5.22b. Dieselbe Messung weist das blockierende Korn auch als Struktur mit näherungsweise homogener kristallographischen Orientierung aus. Die in Richtung des Pluspols vorgelagerten Ferrite weichen von dieser ab. Weitere Carbide finden sich an der dem Pluspol der Leiterbahn zugewandten Seite der lang gestreckten Ferritstrukturen.

Das ebenfalls in Abbildung 5.21 gezeigte EDX-Kohlenstoffsignal zeigt eine leichte Verarmung



**Abbildung 5.23.:** Beispiel einer Leiterbahn, die bei einer relativ niedrigen Temperatur von 350 °C einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> ausgesetzt wurde. Anders als bei Proben, die dieser Stromdichte bei höheren Temperaturen ausgesetzt wurden, ist hier kein abnormales Kornwachstum erkennbar. Bei dem rot eingekreisten Gebilde handelte es sich um ein Staubkorn auf der Film-Oberfläche.

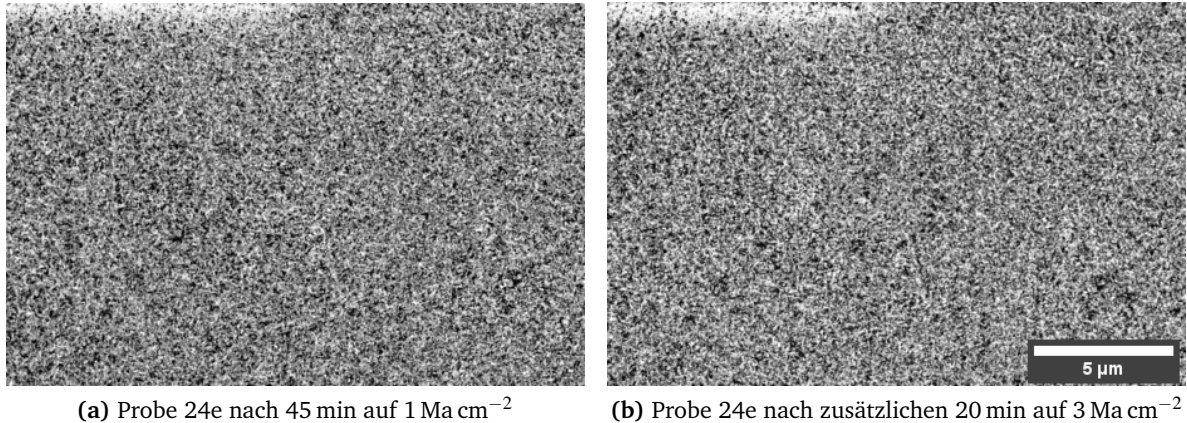
in Richtung des Pluspols der Leiterbahn und ein starkes Maximum direkt vor den abnormalen Körnern, welches in die großen Strukturen hinein abflacht. Das blockierende große Fe-Korn weist keine erhöhte C-Konzentration auf.

Folglich wirkt ein die Leiterbahn durchmessendes Korn als Blockade für die Kohlenstoffmigration, was auf die KG als dominanten Diffusionspfad schließen lässt. Größere Körner reduzieren die Anzahl der Migrationspfade und führen dadurch zu einem Kohlenstoffstau, der zur Bildung neuer Carbide führt, sobald das Löslichkeitslimit der KG überschritten wird.

### 5.6.2. Veränderungen in Proben ohne Ausbildung großer Strukturen

Wie schon zuvor festgestellt, kommt es beim Unterschreiten einer gewissen Stromdichte oder Temperatur in der Dauer der durchgeführten Experimente nicht zu einer abnormalen Veränderung der Mikrostruktur. Vergleicht man beispielsweise die Mikrographien der Probe 34f nach der initialen Auslagerung (Abbildung 5.23a) sowie nach 20 min bei 3 MA/cm<sup>2</sup> auf einer vergleichsweise niedrigen Substrattemperatur von 350 °C (Abbildung 5.23b), so ist nicht nur kein abnormales Kornwachstum sondern überhaupt keine Veränderungen des Gefüges erkennbar.

Bei konstanter Temperatur zeigt sich die Abhängigkeit des Grenzwerts von der Stromdichte noch deutlicher. Dies ist am Beispiel der Probe 24e an Position l6 nach 45 min auf 550 °C und 1 MA/cm<sup>2</sup> (vergleiche Abbildung 5.24a) gezeigt. An dieser Position wurde bei höheren Stromdichten in anderen Leiterbahnen die Bildung der Aufstauzone beobachtet (vergleiche z.B.



**Abbildung 5.24.:** Probe 24e zeigt bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  und einer Stromdichte von  $1 \text{ MA/cm}^2$  an Position l6 keine Gefügeveränderungen. Setzt man die gleiche Leiterbahn anschließend einer Stromdichte aus, bei der zuvor Veränderungen beobachtet wurden (vergleiche Abbildung 5.10), so zeigen sich immer noch keine Veränderungen.

Abbildung 5.10).

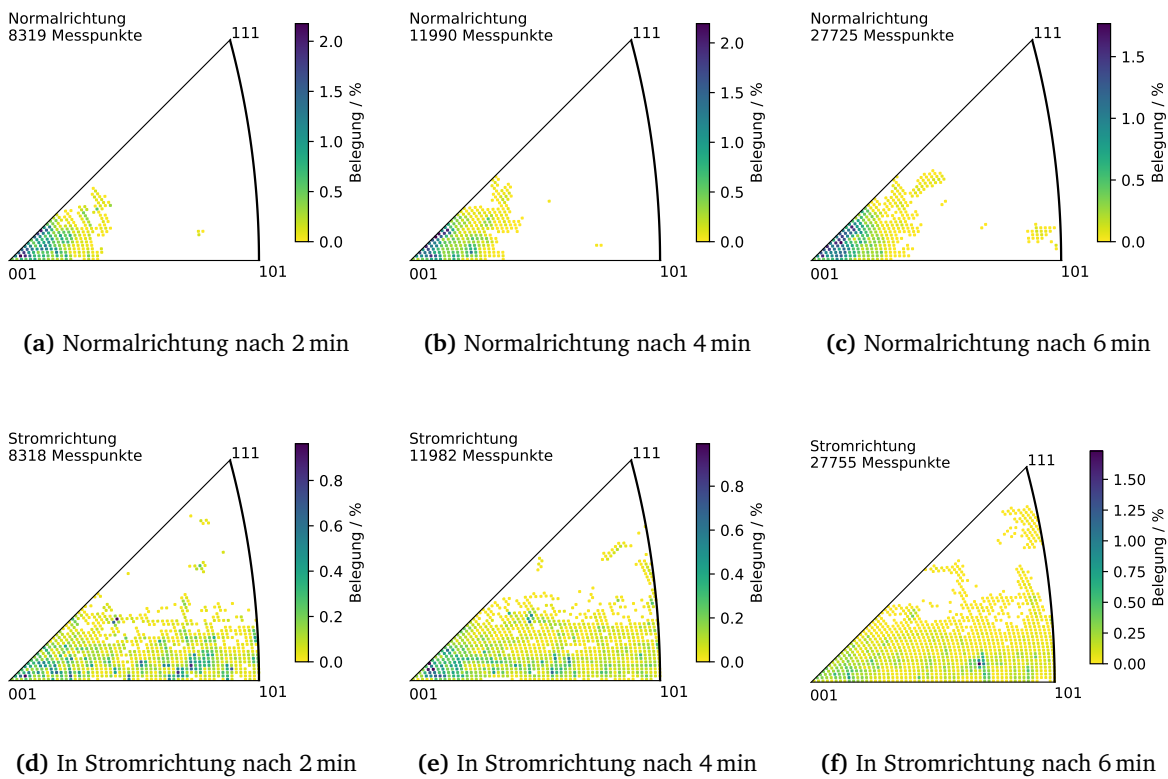
Dennoch scheint die Probe eine Veränderung durchzumachen. Bei der genannten Probe 24e wurde die Stromdichte nach 45 min bei geringer Stromdichte für weitere 15 min auf einen Wert von  $3 \text{ MA/cm}^2$  erhöht. Bei dieser Kombination von Temperatur und Stromdichte wurde an anderen Leiterbahnen derselben Probe eine Veränderung der Mikrostruktur beobachtet. Wie in Abbildung 5.24b zu sehen, konnte in der Konstellation von zuerst niedriger und anschließend hoher Stromdichte die Bildung großer Körner nicht beobachtet werden.

Durch eine Bestromung unterhalb einer gewissen Stromdichte bei gleichbleibender Temperatur kommt es folglich zu Veränderungen in der Probe. Diese zeigen sich nicht in Änderungen der Mikrostruktur und verhindern die Bildung der beschriebenen Strukturen bei Parametern und Messzeiten, bei denen diese sonst auftraten.

## 5.7. Textur großer Körner

Sämtliche EBSD-Messungen wurden auf den in Abschnitt 4.4 diskutierten Ergebnissen aufbauend mit der Vorgabe eines tetragonal verzerrten Kristallgitters gemessen. Diese Verzerrung fußt, wie in Abschnitt 4.5 diskutiert, auf den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat und entsteht damit erst bei der Abkühlung der Proben. Eventuelle Textureinflüsse auf die Probe entstehen aber während des Experiments und damit auf erhöhter Temperatur. Da diese oberhalb der Rekristallisationstemperatur liegen, ist das Gitter mechanisch entspannt und liegt in kubischer Form vor. Aus diesem Grund wurden die



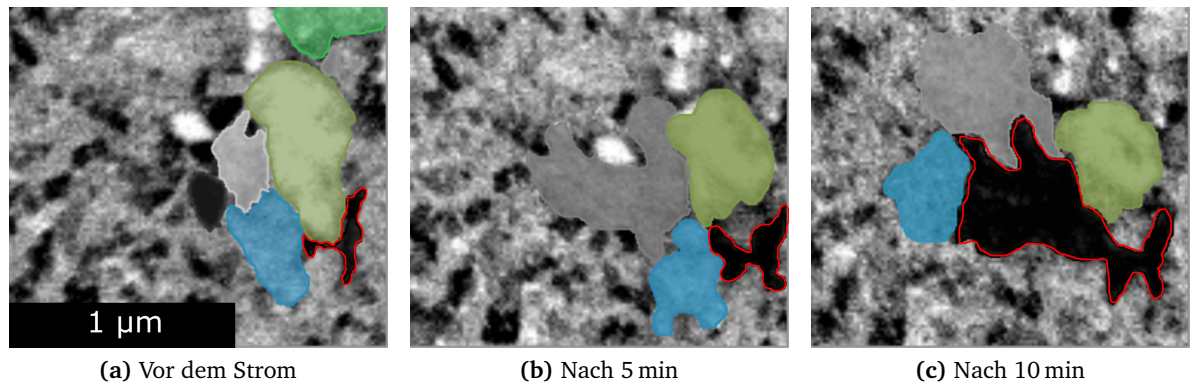


**Abbildung 5.25.:** Entwicklung der Textur der großen Körner am Minuspole der Leiterbahn 31d nach unterschiedlichen Zeiten auf 600 °C und einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup>. In der Normalrichtung liegt eine  $\langle 100 \rangle$  Orientierung vor, welche sich über die Zeit nicht verändert. Parallel zur Stromrichtung liegen die Orientierungen anfangs zwischen der  $\langle 100 \rangle$  und der  $\langle 110 \rangle$  verteilt. Mit der Zeit bildet sich eine schwache Vorzugsorientierung nahe  $\langle 100 \rangle$  und eine weitere näher der  $\langle 110 \rangle$  heraus.

Ergebnisse für die folgende Diskussion in die kubische Kristallsymmetrie zurückgerechnet und entsprechend im kubischen Standarddreieck dargestellt.

Alle Messungen zeigen dabei nach beliebigen Zeiten unter Strom in der probennormalen Richtung eine ausgeprägte  $\langle 100 \rangle$  Orientierung. Diese entspricht der in der Vorcharakterisierung festgestellten Textur (siehe Kapitel 4.4), es ist hier folglich zu keiner Änderung gekommen. Ein beispielhafter Satz von inversen Polfiguren in dieser Richtung ist in der Abbildung 5.25a bis c zu sehen.

Dargestellt sind Messungen auf der Probe 31d nahe des Minuspols der Leiterbahn und damit in der Aufstauzone. In diesem Bereich bilden sich, wie diskutiert, die meisten abnormal gewachsenen Körner, man erhält damit die beste Statistik für Texturmessungen auf Grund der höheren Anzahl detektierbarer Körner. Die Leiterbahn wurde in vergleichsweise kleinen Inter-



**Abbildung 5.26.:** Nachverfolgung des Wachstums eines einzelnen Ferritkorn (rot umrandet) in ein wanderndes Carbidekorn. Die Eulerwinkel der Carbidekörner sind dabei in Farbe dargestellt, die der im EBSD auflösbaren Ferritkörner in Graustufen. Die Bilder entstammen der Bachelorarbeit von Michel Kuhfuß [202].

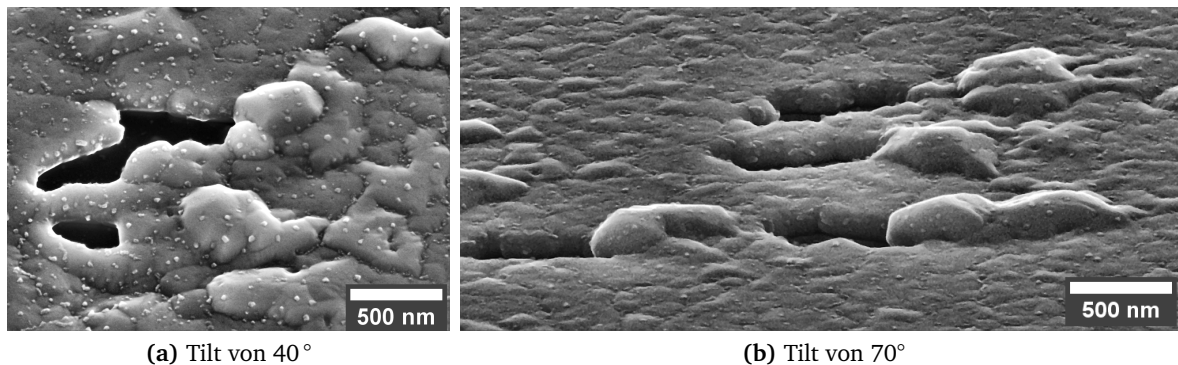
vallen von 2 min einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Betrachtet man im Vergleich die inversen Polfiguren in der zum Stromfluss parallelen Richtung (in den Abbildungen 5.25d bis f), findet man alle Lagen zwischen der  $\langle 001 \rangle$  und der  $\langle 110 \rangle$ , was im Falle einer vollständigen Regellosigkeit auf dieser Linie einer  $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur in filmnormaler Richtung entspricht, wie sie vor dem Emig-Experiment beobachtet wurde. Es lassen sich aber in allen Messungen leichte Anhäufungen der Datenpunkte in der Nähe der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung beobachten. Bei der hier gezeigten Probe lässt sich zusätzlich ein zweiter leichter Pol näher an der  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung feststellen. Diese lässt sich aber in anderen Messungen, zum Beispiel an der Probe 24c, nicht finden (vergleiche inverse Polfiguren in Abbildung B.3 im Anhang B.3).

Wie der Vergleich über verschiedene Messungen zeigt (siehe Abbildung B.4), sind diese Texturen in Stromrichtung, wenn sie auftreten, nur relativ schwach ausgeprägt.

### 5.7.1. Entstehung der Texturen

Mit der Entstehung der Texturen abnormal gewachsener Körner beschäftigte sich Michel Kuhfuß in seiner im Zuge dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit [202]. Er suchte erfolgreich eine Kombination aus Stromdichte und Temperatur, bei der das abnormale Kornwachstum so langsam ablief, dass man den Ursprung der einzelnen Körner beobachten konnte.

Die hier verwendete Probe wurde mit einem Kohlenstoffstreifen von 10 mm Breite auf dem Fe-Target hergestellt, um genug nachverfolgbare Carbide in der Leiterbahn zu haben. Die resultierende C-Konzentration entsprach 3,95 at. %, inklusive der in Kapitel 4.2 berechneten, in Ferriten und Korngrenzen gespeicherten Menge. Um leichter verfolgbare Ferritkörner zu



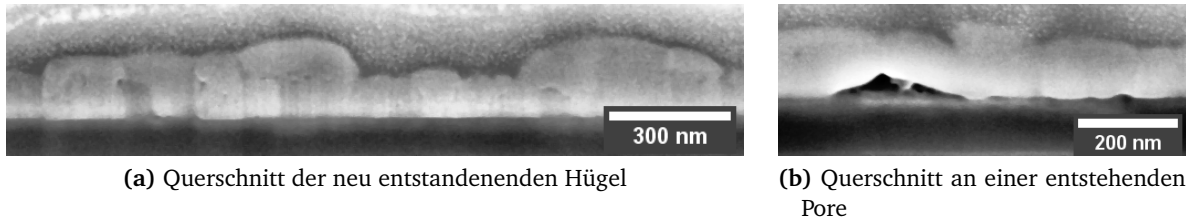
**Abbildung 5.27.:** Exemplarische SE-Aufnahmen von Fe-Elektromigration in der Probe 30g nach 120 min bei 650 °C und 3 MA/cm<sup>2</sup> bei zwei unterschiedlichen Tiltwinkeln aufgenommen. Bei den kleinen hellen Punkten handelt es sich um Oxidkristalle.

erzeugen, wurde die Probe bei 600 °C für 10 Stunden ausgelagert, was zu einer mittleren Korngröße von  $90 \pm 10$  nm führte.

Die Probe wurde anschließend für 5 min-Intervalle einer Stromdichte von 2,125 MA/cm<sup>2</sup> bei einer Temperatur von 550 °C ausgesetzt und die Eulerwinkel ausgewählter Körner vor und nach jedem Intervall per EBSD vermessen. Wie in Abbildung 5.26 zu sehen wachsen die entstehenden großen Ferrit-Körner epitaktisch auf bereits bestehenden, an die wandernden Zementit-Körner angrenzenden Körnern. In dieser Abbildung wurde ein im EBSD auflösbares Ferritkorn rot umrandet, welches anhand seiner Orientierung und Form über das Wachstum hinweg verfolgt werden konnte. Dass Körner mit der bereits besprochenen Textur bevorzugt als Keim für das Wachstum dienen, konnte ebenfalls beobachtet werden. Auch klar zu erkennen ist, dass mehr als ein Ferritkorn an das ursprüngliche Carbid grenzt. Die Textur dieser Körner stellt somit einen möglichen Auswahlmechanismus für das wachsende Ferrit dar.

## 5.8. Fe-Migration

Bei hohen Temperaturen oder ausreichend langem Stromfluss wurde die Bildung von Poren und Hügeln in mehreren Leiterbahnen beobachtet. Beispielhaft sind Beobachtungen an Probe 30g nach 120 min bei 650 °C und 3 MA/cm<sup>2</sup> in Abbildung 5.27 gezeigt. Die beobachteten Effekte entsprechen dabei vergleichbaren Beobachtungen von Emig in der Literatur [203]. Eisen wurde dabei in Richtung des Minuspols der Leiterbahn bewegt. Dies entspricht einer positiven effektiven Ladung des Matrixmetalls und ist damit konsistent mit den Literaturwerten, die zumindest für  $\gamma$ -Fe vorliegen [127]. Eindeutig beobachtet wurde diese Bewegung des Fe bei den in Tabelle 5.2 aufgeführten Proben und Prozessparametern. Wie dort zu sehen, trat



**Abbildung 5.28.:** Mikrographien von FIB-Querschnitten an der Leiterbahn 34c nach der Langzeitmessung durch die neu entstandenen Linien von Hügeln. Die Hügel wachsen auf der Schicht auf, wie in Abbildung (a) zu sehen. Die Bildung der Poren beginnt an der Unterseite der Schicht unterhalb von Korngrenzen, wie in Abbildung (b) zu erkennen.

dies nur nach sehr langen Zeiten unter Strom oder bei höheren Temperaturen auf. Die Probe 30 wird dabei in Kapitel 7.10 gesondert besprochen.

Die auftretenden Hügel wachsen auf der bestehenden Schicht auf, wie an zwei FIB-Querschnitten der Leiterbahn 34c in einem Bereich hoher Hgeldichte zu erkennen ist. Wie ebenfalls zu erkennen ist, bilden sich Poren an Korngrenzen, beginnend an Tripelpunkten an der Schicht-Substrat-Grenzfläche (siehe exemplarisch 5.28b).

Dies erlaubt Spekulationen über die bevorzugten Migrationspfade des Fe. Die Selbstdiffusion des Fe erfolgt über den Leerstellenmechanismus. Leerstellen können sich leichter an der Schichtoberfläche bilden und wandern anschließend entlang der KG in Richtung des Substrates. Verspannte Tripelpunkte auf der Unterseite könnten als Akkumulationspunkte dienen, an denen Poren nukleieren. Die ausgelösten Fe-Atome sammeln sich an der Schichtoberfläche. Da sich die Hügel als neues Korn auf den bestehenden ausbilden, scheint der weitere Elektrotransport über Oberflächendiffusion stattzufinden. Möglich wäre aber auch ein Transport entlang der GF zwischen Fe und Oberflächenoxid. Der genaue Pfad ist aus den vorliegenden Messungen nicht zu klären.

## 5.9. Langzeitmessungen

Mögliche Veränderungen während deutlich längerer Bestromungszeiten wurden in zwei Experimenten explizit untersucht. Zunächst in der Probe 34b, welche zuerst 5, dann 15 und schließlich weitere 369,67 min auf 550 C bei einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  gehalten wurde. Nach dieser Zeit kam es zum Leiterbahnversagen.

In den REM-Untersuchungen nach 5 und 15 min wurde, wie bereits beschrieben, das Wachstum von abnormal gewachsenen Körnern mit hohem Aspektverhältnis sowie die Ausbildung einer Aufstauzone am Minuspol der Leiterbahn beobachtet (vergleiche Abbildung 5.15 (d)-(f)). In der folgenden Zeit war an diesen Strukturen keine deutliche Änderung mehr feststell-



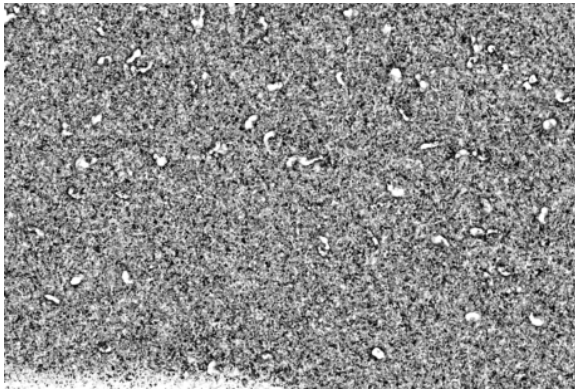
**Tabelle 5.2.:** Proben in denen Fe-Emig beobachtet wurde, zusammen mit den dazugehörigen Messparametern. Die Datensätze sind nach Temperatur, Stromdichte, und Bestromungszeit sortiert.

Probe	$T / ^\circ\text{C}$	$j / \text{MA}/\text{cm}^2$	$t / \text{min}$	Messung Nr
34c	550	2	7546,66	4
34b	550	3	389,7	4
31g	600	2,5	15	2
34a	600	3	5	1
31e	600	3	15	2
34e	600	3	38,83	3
34d	600	3	75,91	3
31f	600	4	5,4	1
32g	600	4	15	1
30a	650	3	5	1
30b	650	3	10	1
30c	650	3	20	1
30d	650	3	30	1
30e	650	3	45	1
30f	650	3	60	1
30g	650	3	120	1
29g	650	4	15	1

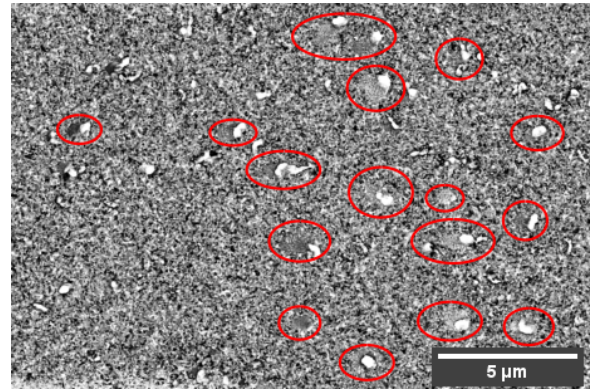
bar, stattdessen kam es vermehrt zur Fe-Emig.

Das zweite Langzeitexperiment erfolgte an der Leiterbahn 34c, welche zunächst für 5, dann für weitere 15 min auf  $3 \text{ MA}/\text{cm}^2$  bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  gehalten wurde. In den Abbildungen 5.29a und 5.29b sind zunächst die Änderungen in diesen ersten Zeitschritten gezeigt. Durch die relativ niedrige Temperatur bilden sich erst nach längerer Zeit auf der maximalen Stromdichte größere Körner, in Abbildung 5.29b durch rote Markierungen hervorgehoben.

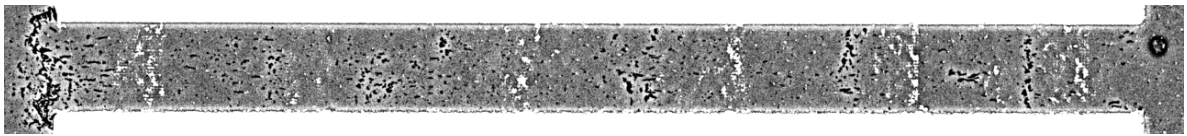
Anschließend wurde die Probe für 9 Tage, 3 Stunden und 10 Minuten auf einer höheren Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  bei einer niedrigeren Stromdichte von  $2 \text{ MA}/\text{cm}^2$  gehalten. Es waren danach keine neu gebildeten abnormal gewachsenen Körner feststellbar. Stattdessen zeigten sich Poren und Hügel in größerem Ausmaße, wie in den Abbildungen 5.29c bis 5.29f zu sehen ist. Größere Mengen Fe wurden in Richtung des Minuspols der Leiterbahn transportiert. Am Bereich des Pluspols der Leiterbahn zeichnet sich bereits ein Riss ab, der allerdings noch nicht zum Versagen der Probe führte. Poren und Hügel tendieren zur Ansammlung entlang vertikaler Bereiche in der Leiterbahn. Ein möglicher Grund für diese Ansammlung in diesem Muster wird findet sich in der Oberflächenveränderung durch die systematischen REM-Aufnahmen und wird später in Abschnitt 7.2 diskutiert.



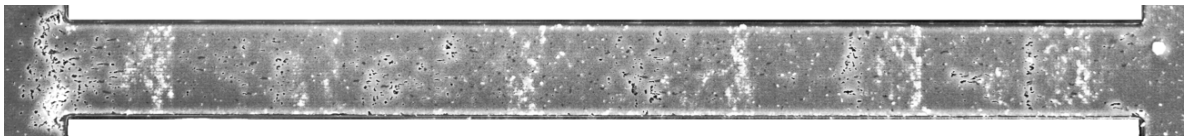
(a) CBS-Aufnahme der Probe 34c an Position l6 nach 5 min auf 500°C und 3 MA cm<sup>-2</sup>



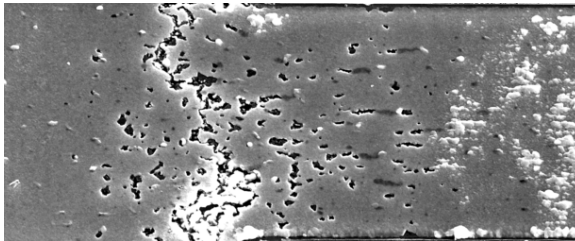
(b) CBS-Aufnahme der Probe 34c an Position l6 nach 20 min auf 500°C und 3 MA cm<sup>-2</sup>



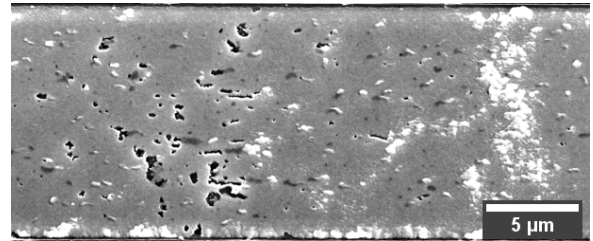
(c) CBS-Aufnahme der Probe 34c nach zusätzlichen 9 d 3 h und 10 min auf 550°C und 2 MA cm<sup>-2</sup>



(d) Dazu korrespondierende SE-Aufnahme der Probe 34c nach zusätzlichen 9 d 3 h und 10 min auf 550°C und 2 MA cm<sup>-2</sup>



(e) SE-Aufnahme nach dem Experiment bei einem Tilt von 40° an Position l0



(f) SE-Aufnahme nach dem Experiment bei einem Tilt von 40° in der Mitte der Leiterbahn

**Abbildung 5.29.:** Mikrographien der Probe 34c nach unterschiedlichen Zeiten. Abbildung a zeigt den Minuspol der Leiterbahn nach dem ersten Zeitschritt. Es sind keine deutlich abnormal gewachsenen Strukturen zu erkennen. Anders in Abbildung b nach dem zweiten Zeitschritt an derselben Position. Die neu gewachsenen Strukturen sind rot markiert. Dieselbe Leiterbahn wurde bei höherer Temperatur einer geringeren Stromdichte deutlich länger ausgesetzt. Abbildung c zeigt eine CBS-Aufnahme danach, Abbildung d zeigt das korrespondierende SE-Bild. Weiteres abnormales Kornwachstum wurde nicht beobachtet, dafür Fe-Emig in großem Ausmaße, welches auch in den Darstellungen mit höherer Auflösung in den Abbildungen e und f gut zu erkennen ist.

## 5.10. Zerstörte Leiterbahnen

Bei den Experimenten kam es bei verschiedenen Paarungen von Parametern zu einer Zerstörung der Leiterbahn. Dabei zeigten sich unterschiedliche Typen von Zerstörungen, welche sich grob in drei Kategorien einteilen lassen. Zu jeder davon ist in Abbildung 5.30 ein Beispiel gegeben.

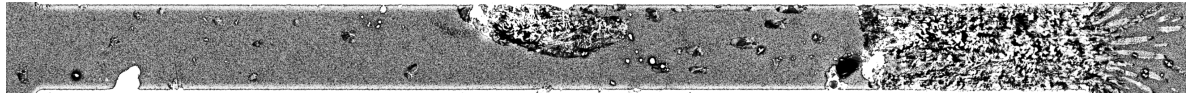
Bei der ersten Kategorie kommt es zur Zerstörung an einem zuvor in der Leiterbahn vorhandenen Artefakt oder Fehler. In der Abbildung 5.30a gezeigt ist eine Übersichtsaufnahme der Probe 24a nach 30 min auf 550 °C und 4 MA/cm<sup>2</sup>. Etwa mittig der Leiterbahn gab es eine Verunreinigung auf der Leiterbahnoberfläche, welche auch als Nukleationspunkt für das Wachstum abnormaler Kornstrukturen diente. Nach einer zusätzlichen Zeit von 1,4 min bei gleichen Bedingungen kam es genau an dieser Stelle zum Leiterbahnversagen (vergleiche Abbildung 5.30b).

Die zweite Kategorie konnte an mehreren Proben beobachtet werden und ist in den Abbildungen 5.30c und 5.30d exemplarisch an der Probe 31e gezeigt. Diese Probe wurde bei einer Temperatur von 600 °C einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Am Minuspol kam es zur Ausbildung der bereits beschriebenen Aufstauzone von Carbiden und in dieser nach 26,97 min zum Versagen der Leiterbahn (vergleiche Abbildung 5.30d).

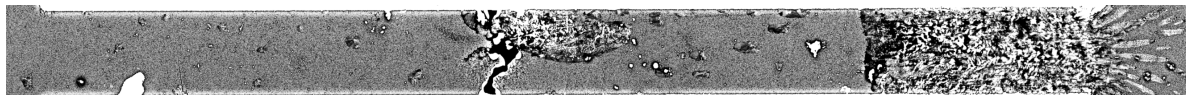
Die dritte Kategorie ist in den Abbildungen 5.30e und 5.30f gezeigt. Bei einer hinreichend hohen Temperatur und/oder Stromdichte schmilzt die Leiterbahn großflächig auf.

In den ersten beiden Kategorien ist das Versagen der Leiterbahn über die Erhöhung des elektrischen Widerstands und damit auftretende erhöhte Joulesche Wärme zu verstehen. Wie in Kapitel 2.6.1 gezeigt, ist der spezifische elektrische Widerstand der Carbide immer höher als der der Ferrite. Kommt es zu einer Anreicherung von Zementit, so steigt auch lokal der elektrische Widerstand und damit auch die Erwärmung. Da die Fe<sub>3</sub>C-Körner mit der Zeit an diesen Stellen auch wieder abgebaut werden und große Ferrit-Körner hinterlassen, ist ein zweiter möglicher Erklärungsansatz über die Änderung der Korngrößenverteilung gegeben. Dass es an Stellen mit hohen Gradienten in der Korngröße bevorzugt zum Versagen einer Leiterbahn kommt, ist bereits aus der Mikroelektronik bekannt [204].

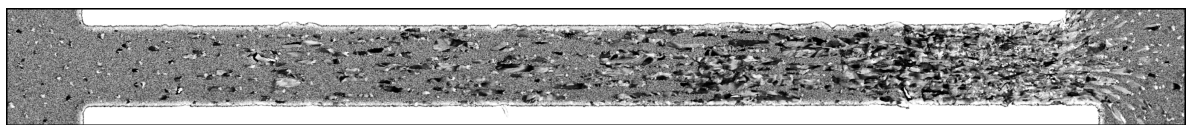
Die dritte Kategorie ist durch das Aufschmelzen großer Bereiche der Leiterbahn gekennzeichnet. Dies kann durch das lokal begrenzte Ablösen des Filmes und daraus folgende Zusammenbruch des Wärmeabtransports in das Substrat, einen möglichen Phasenübergang mit den gleichen Folgen sowie einfach durch zu hohem Strom ausgelöst werden.



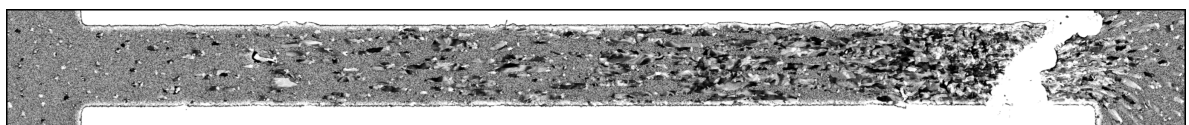
(a) CBS-Aufnahme der Probe 24 a nach 30 min auf 550 °C und 4 MA cm<sup>-2</sup>



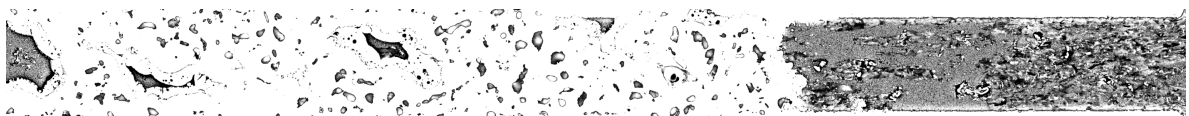
(b) CBS-Aufnahme der Probe 24 a nach 31,4 min auf 550 °C und 4 MA cm<sup>-2</sup>



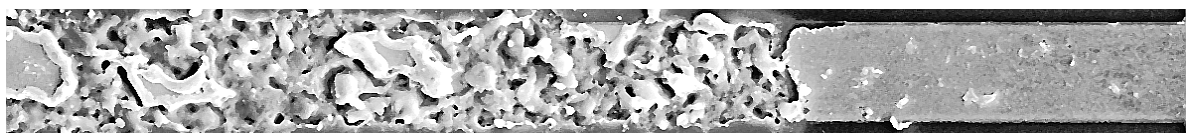
(c) CBS-Aufnahme der Probe 31 e nach 15 min auf 600 °C und 3 MA cm<sup>-2</sup>



(d) CBS-Aufnahme der Probe 31 e nach 26,97 min auf 600 °C und 3 MA cm<sup>-2</sup>



(e) CBS-Aufnahme der Probe 34 a nach 5,96 min auf 600 °C und 3 MA cm<sup>-2</sup>



(f) SE-Aufnahme der Probe 34 a nach 5,96 min auf 600 °C und 3 MA cm<sup>-2</sup>

**Abbildung 5.30.:** Unterschiedliche Arten von zerstörten Leiterbahnen. Die Probe 24 a wurde an einer Störung innerhalb der Leiterbahn zerstört, Leiterbahn 31 im Bereich der Carbidanreicherung am Minuspol und die Leiterbahn 34 ist über annähernd die ganze Leiterbahn geschmolzen.

### 5.11. Zusammenfassung der wichtigsten Beobachtungen

FE-Simulationen über die Probengeometrie zeigen

- eine homogene Stromdichte innerhalb der Leiterbahn,
- eine um Faktor 100 kleinere maximale Stromdichte im Kontaktpad im Vergleich zur Leiterbahn bereits in 300  $\mu\text{m}$  Abstand,
- einen zusätzlichen Anstieg der Temperatur durch Joulesche Wärme innerhalb der Leiterbahnen, welcher mit Substrattemperatur und Stromdichte ansteigt.

Die Auswertung der elektrischen Messungen während der Experimente zeigt

- den zu erwartenden Anstieg des Widerstands mit der Substrattemperatur,
- einen erkennbaren Anstieg des Widerstands vor dem Versagen einer Leiterbahn,
- eine große Streubreite der Widerstände über die verschiedenen Messungen, vermutlich auf Grund des sich verändernden Kontaktwiderstands.

Die qualitativen Auswertungen der EDX-Messungen zeigen

- eine Verschiebung des C zum Minuspol der Leiterbahn, welche sich mit Temperatur und Stromdichte verstärkt,
- Anzeichen für einen mit  $T$  und  $j$  verknüpften Schwellenwert, um in gegebener Zeit eine nachweisbare Verschiebung zu erreichen,
- eine Anreicherung des C am Minuspol der Leiterbahn, welche sich mit der Zeit zunächst verstärkt und später wieder abbaut.

Änderungen in der Mikrostruktur wurden mit CBS-Detektor-Aufnahmen und EBSD-Messungen untersucht. Dabei wurde die Bildung von abnormal wachsenden, parallel zur Stromrichtung gestreckten Körnern mit hohen Aspektverhältnissen in der ansonsten unveränderten nanokristallinen Matrix beobachtet. Diese Körner reichen wie die zuvor vorhandenen vollständig durch die Schichtdicke. Die Entwicklung mit der Temperatur, der Stromdichte und der Kohlenstoffkonzentration wurde untersucht. In allen drei Fällen wurden mit erhöhtem Prozessparameter mehr abnormal gewachsene Körner gefunden. In der Temperatur und der Stromdichte scheint es einen Schwellenwert zu geben, unter dem es nicht zum abnormalen Kornwachstum kommt. Am Minuspol kommt es zu einer Anhäufung solcher Körner, die mit den im EDX gemachten Beobachtungen korreliert.

Zeitabhängige EBSD-Messungen zeigen, dass sich diese Körner an einem zuvor vorhandenen

Carbid bilden und dann mit der Stromrichtung, also entgegen der C-Flussrichtung ausbreiten. Das  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn bewegt sich dabei vor der Spitze eines wachsenden Ferritkorns.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass

- es unterhalb einer gewissen, temperaturabhängigen Stromdichte sind auch nach sehr langen Zeiten keine Veränderungen feststellbar, die die Ursprungsgröße der Ferritkörner überschreiten,
- die Veränderungen sind in Umfang und Rate abhängig von der Temperatur der Leiterbahn,
- die Verringerung der Temperatur den Prozess verlangsamt bis zu einem Punkt, an dem in der gewählten Zeitspanne keine Veränderung mehr beobachtbar ist,
- es bei einer Leiterbahn, die zunächst mit einer Stromdichte unterhalb des Schwellenwertes behandelt wird, bei der anschließenden Erhöhung des Stromes zu keiner messbaren Veränderung der Mikrostruktur kommt,
- diese Veränderungen, die die Mikrostrukturveränderungen unterhalb des Schwellenwertes verhindern, in den vorgenommenen Experimenten nicht messbar waren,
- sich am Pluspol der Leiterbahn Carbide zu Ferriten gleicher Form und Größe umwandeln,
- am Minuspol der Leiterbahn bevorzugt lang gestreckte Körner auftreten, die auch in die Kontaktpads hineinwachsen,
- die Anhäufung der abnormal gewachsenen Körner im Fall eines die Leiterbahn blockierenden Kornes vor diesem auftritt, anstatt am Minuspol der Leiterbahn,
- die Vorzugsorientierung senkrecht zur Filmebene in den neu gebildeten großen Körnern der in der Vorcharakterisierung gefundenen  $\langle 001 \rangle$ -Orientierung entspricht,
- es zu einer leichten Vorzugsorientierung parallel zum Stromfluss kommt,
- abnormal wachsende Ferritkörner epitaktisch auf bereits bestehenden, an das initiale Carbidkorn angrenzenden Ferriten wachsen,
- es bei sehr langen Messzeiten oder sehr hohen Temperaturen eine Emig von Fe und der damit verbundenen Bildung von Poren und Hügeln kommt.

## 6. Eisendünnschichten in starken magnetischen Feldern

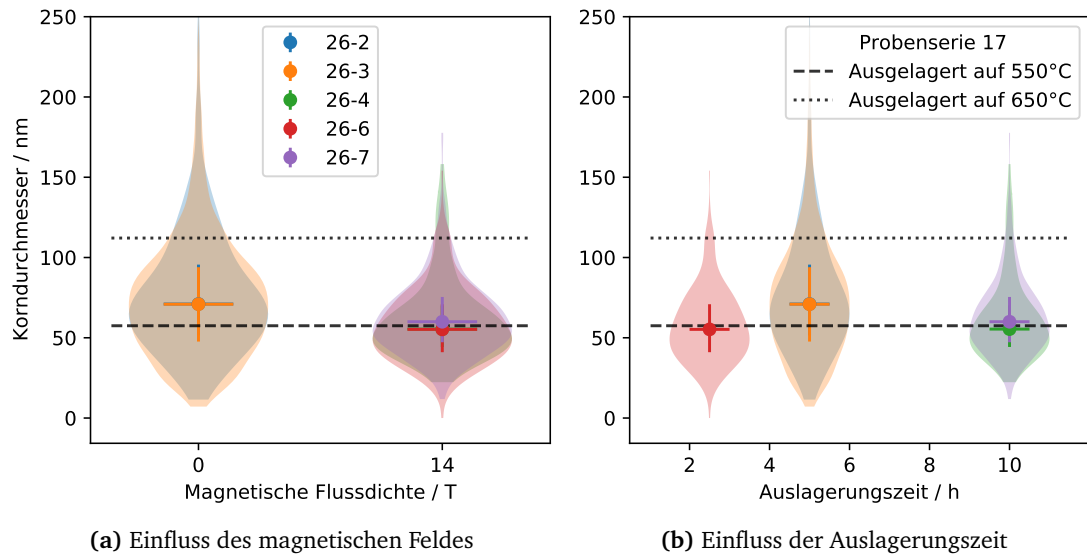
Eine Hypothese für die Entstehung der in Abschnitt 5.7 vorgestellten Vorzugsorientierung der neu entstehenden großen Körner ist ein induziertes magnetisches Feld. Um einen solchen Einfluss experimentell zu untersuchen, wurde die Probenserie 26 auf  $2 \times 10$  mm große Si-Substrate mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Deckschicht deponiert. Die Schichtdicke wurde dabei mit 276 nm um etwa Faktor 2 dicker gewählt als in den Emig-Experimenten, um Röntgen- und EBSD-Messungen zu vereinfachen. Sollte durch das magnetische Feld unter diesen Bedingungen eine Bevorzugung gewisser kristallographischer Orientierungen begünstigt werden, sollten diese nach der Auslagerung in größeren Volumenanteilen auftreten als zuvor. Die Stärke des induzierten magnetischen Feldes und weitere mögliche Einflüsse werden später im Abschnitt 7.13.2 diskutiert.

Die Proben wurden von Fernando Maccari und Dr. Iliya A. Radulov<sup>1</sup> in magnetischen Feldern mit Flussdichten von bis zu 14 T bei 650 °C für unterschiedliche Zeiten ausgelagert und anschließend in Göttingen mit CBS-Detektor, Röntgenbeugung und EBSD untersucht. Die Magnetfelder wurden durch Gleichstromentladungen durch eine Spule um die beheizte Probe erzeugt. Die Messparameter für die Einzelmessungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Bei all diesen Proben wurden röntgenographische Texturmessungen und CBS-Untersuchungen der Mikrostruktur sowie in einigen Fällen zusätzlich EBSD-Messungen vorgenommen.

<sup>1</sup> Technische Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Oliver Gutfleisch.

**Tabelle 6.1.:** Übersicht über die Proben der Serie 26, die in starken magnetischen Feldern für unterschiedliche Zeiten bei hohen Temperaturen ausgelagert wurden. Alle Proben wurden ohne zusätzlichen Kohlenstoff auf dem Target hergestellt. Es erfolgte, anders als bei den Emig-Proben, keine Temperaturbehandlung vor dem Experiment.

Probe	Temperatur °C	Zeit h	Mag. Flussdichte T
1	650	5	14
2	650	5	0
3	650	5	0
4	650	10	14
6	650	2.5	14
7	650	10	14
9	0	0	0
10	650	2,5	14



**Abbildung 6.1.:** Betrachtung möglicher Einflussgrößen auf die Korngrößenverteilungen der Proben der Serie 26. Markiert sind der Median der Verteilung, sowie der Bereich zwischen erstem und drittem Quartil. Letzterer ist durch die Linie in y-Richtung der Verteilungen dargestellt. Zum Vergleich sind die Mediane der Verteilungen der Feldfrei ausgelagerten Probenreihe 17 als schwarze Linien mit aufgetragen. Während die vergleichbar behandelten Proben keinen signifikanten Unterschied in den Verteilungen untereinander zeigen, scheint das eingeschaltete Magnetfeld das Kornwachstum zu unterdrücken. Die Auslagerungszeit scheint keinen Einfluss auf die Korngröße zu haben.

Bei den Proben 26-1 und 26-10 kam es zu starkem Kornwachstum. Die neu gewachsenen Körner erreichten einen mittleren Durchmesser größer als  $10\ \mu\text{m}$  und haben damit einen um 3 Größenordnungen größeren Durchmesser als die in den anderen Proben beobachteten Körner. Daher werden sie im Folgenden getrennt von den restlichen betrachtet.

Die Probe 26-9 diente in den röntgenographischen Texturuntersuchungen als unbehandelte Standardprobe.

## 6.1. Mikrostrukturentwicklung

Alle Mikrostrukturen mit Ausnahme der bereits beschriebenen Abweichungen an Probe 26-1 und 26-10 zeigten keine mit bloßem Auge erkennbaren Abweichungen von dem bereits in Kapitel 4 beschriebenen Verhalten (vergleiche nanokristalline Region in Abbildung 6.2c). Die Mikrostrukturaufnahmen wurden, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, analysiert. Die so erhaltenen Korngrößenverteilungen wurden in den Abbildungen 6.1a und 6.1b gegen die magnetische Flussdichte und die Auslagerungszeit aufgetragen. Zum Vergleich sind die Mediane der Korn-



verteilungen der Serie 17 nach 550 und 650 °C mit eingezeichnet, welche ohne zusätzliche Felder ausgelagert wurde (siehe Abschnitt 4). Die hier ermittelten Kornverteilungen liegen dabei näher an den bei 550 °C ausgelagerten Proben als an denen der hier verwendeten Temperatur entsprechenden. In Abhängigkeit vom anliegenden magnetischen Feld erkennt man eine deutliche Verschiebung der Verteilung hin zu kleineren Körnern bei eingeschaltetem Feld. Auch die Breite der Verteilung fällt im Magnetfeld kleiner aus als ohne.

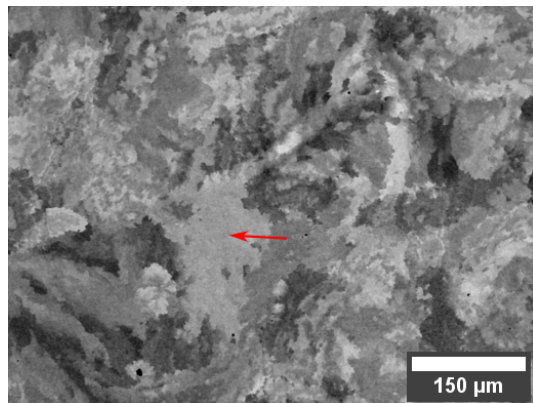
Die Dauer der Auslagerung scheint dabei keinen großen Einfluss auf die mittlere Korngröße zu haben. Bei längerer Auslagerungszeit steigt allerdings die maximale Korngröße geringfügig an. Die bei ausgeschaltetem Feld ausgelagerten Proben zeigen eine größere mittlere Korngröße als vier mal so lange ausgelagerte Proben bei eingeschaltetem Magnetfeld. Der Unterschied beträgt im Mittel 14 nm oder 25 % der Korngröße in den Proben bei eingeschaltetem Feld.

Diese zu kleineren Größen verschobene Kornverteilung ist ähnlich zu bereits in der Literatur diskutierten Messungen [27, 28], bei welchen als Ursache eine Retardierung der Rekristallisation durch Wechselwirkungen des Feldes mit den KG vermutet wurde. Dabei fiel auch die Korngröße der rekristallisierten Körner zumindest bei He et al. [28] kleiner aus als die der Vergleichsproben.

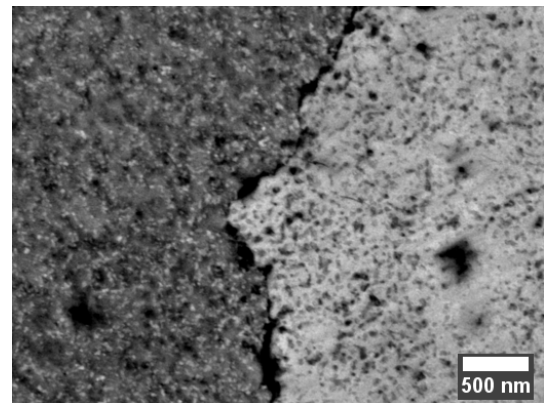
#### 6.1.1. Abnormales Kornwachstum

Wie bereits erwähnt zeigte die Proben 26-1 und 26-10 im Vergleich zu den übrigen Proben ein deutlich abweichendes Verhalten. Entsprechende Mikrostrukturaufnahmen sind in der Abbildung 6.2 gezeigt. Dabei sind in der Übersicht (Abbildung 6.2a) mehrere Mikrometer große Strukturen zu erkennen, die in diesem Ausmaß in keiner anderen Probe in dieser Arbeit beobachtet wurden. Diese Strukturen sind mit starkem CBS-Kontrast scharf voneinander abgegrenzt (siehe Abbildung 6.2b). Der leichte Kontrast innerhalb dieser Körner ist auf Oberflächeneffekte zurückzuführen. Im EBSD und im TEM sind in solchen Bereichen keine KG auszumachen.

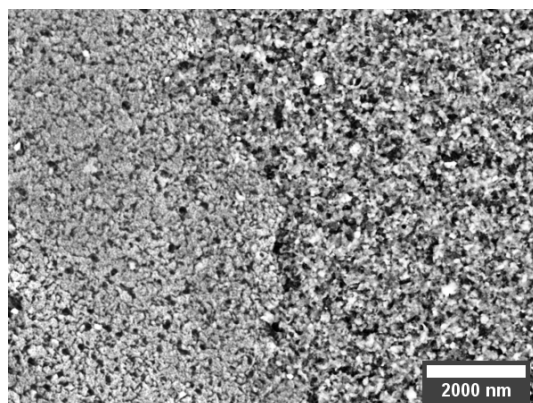
Die Probe weist aber dennoch Bereiche auf, in denen nach wie vor die bekannte nanokristalline Struktur vorliegt (in der Übersicht in Abbildung 6.2a mit einem roten Pfeil markiert). Nahaufnahmen solcher Bereiche im Kontrast zu den größeren Strukturen sind in den Abbildungen 6.2c und 6.2d gezeigt. TEM-Aufnahmen (nicht gezeigt) zeigen in beiden Bereichen vorwiegend kolumnare Körner.



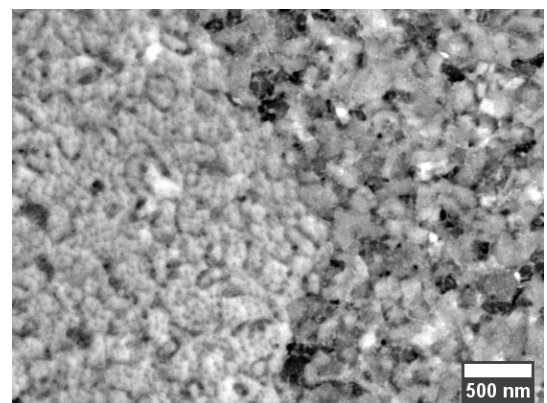
(a) Übersichtsaufnahme



(b) Grenze zweier neu und abnormal gewachsener Körner



(c) Übersicht über eine Grenze zwischen abnormal gewachsenem (links) und nanokristallinem Bereich (rechts)



(d) Detailaufnahme der in (c) gezeigten Region

**Abbildung 6.2.:** CBS-Mikrographien der abnormal gewachsenen Körner in der Probe 26-1. Die mehrere Mikrometer großen neu gewachsenen Strukturen grenzen, wie in (c) und (d) zu sehen, an nahezu unverändertes nanokristallines Gefüge an (im rechten Bildbereich). Diese nanokristalline Region ist bei geringerer Vergrößerung in Mikrographie (a) mit einem roten Pfeil markiert. Die erkennbaren Strukturen im linken Bildbereich sind vollständig auf Oberflächeneffekte zurückzuführen. Weder im EBSD noch in TEM-Querschnittaufnahmen sind an diesen Stellen KG zu finden.

## 6.2. Textur

Auf allen Proben wurde eine Analyse der globalen Textur mit röntgenographischen Methoden vorgenommen und zusätzlich stichprobenartige EBSD-Messungen zur Ermittlung der lokalen Textur durchgeführt. Für letztere erwiesen sich die nanokristallin vorliegenden Körner als zu klein, wie auch bereits in anderen Teilen dieser Arbeit beschrieben. Die abnormal gewachsenen Körner hingegen waren für diese Methode zugänglich.

### 6.2.1. Global

In der Abbildung 6.3 sind exemplarische Polfiguren der (100)- und der (110)-Netzebenen für die drei in der Probenserie vorkommenden Modifikationen dargestellt: Die unbehandelte Probe im Ausgangszustand ohne Temperaturbehandlung, die im Magnetfeld ausgelagerte Probe ohne abnormales Kornwachstum sowie die im Feld ausgelagerte Probe mit abnormalem Kornwachstum. Polfiguren von Proben, die bei ausgeschaltetem Feld einer Temperaturbehandlung unterzogen werden, sind nicht unterscheidbar von denen mit eingeschaltetem Feld.

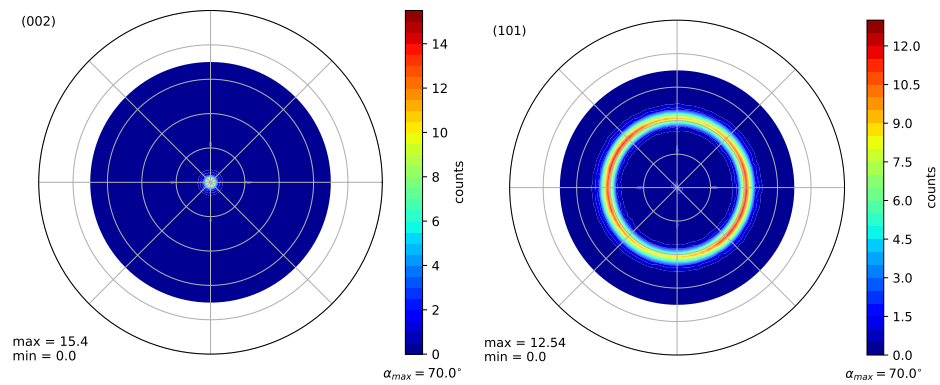
In den ersten beiden Fällen (die Abbildungen 6.3a und 6.3b) zeigen die Polfiguren die bereits zuvor beobachtete (100)-Fasertextur, interessanterweise trotz der deutlich höheren Schichtdicke.

In den auf der Probe 26-1 aufgenommenen Polfiguren ist zusätzlich zu dieser Textur eine weitere Komponente erkennbar. Diese hat einen Winkel von  $30,12^\circ$  zu den (110) und  $24,27^\circ$  zu den (100) Netzebenen und scheint ebenfalls eine Fasertextur auszubilden, wie der Ring in der (002)-Polfigur vermuten lässt. Die Winkel zu den bekannten Netzebenen passen zu einer  $\langle 311 \rangle$  Textur.

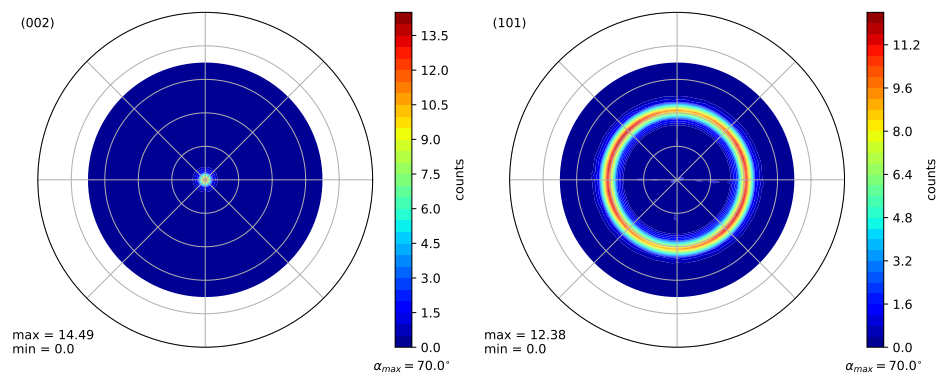
### 6.2.2. Lokal bei abnormal gewachsenen Körnern

Die abnormal gewachsenen Körner erreichen Größen, die für EBSD einfach erreichbar sind. Die gemessenen Maps sind in Abbildung 6.4 für die (NR) Normalenrichtung und parallel zur Feldrichtung (FR) gezeigt. Die Größenordnung der im Orientierungskontrast erkennbaren Körner entspricht der der im CBS-Kontrast zu sehenden Strukturen (Abbildung 6.2a). Die in der NR Richtung vorliegenden Orientierungen sind dabei, wie an der Farbcodierung zu erkennen, relativ ähnlich zueinander, weichen aber deutlich von der zuvor vorliegenden  $\langle 001 \rangle$ -Orientierung ab und streuen um eine  $\langle 311 \rangle$ -Orientierung. In der Filmebene ist in dieser Darstellung keine klare Vorzugsorientierung zu erkennen.

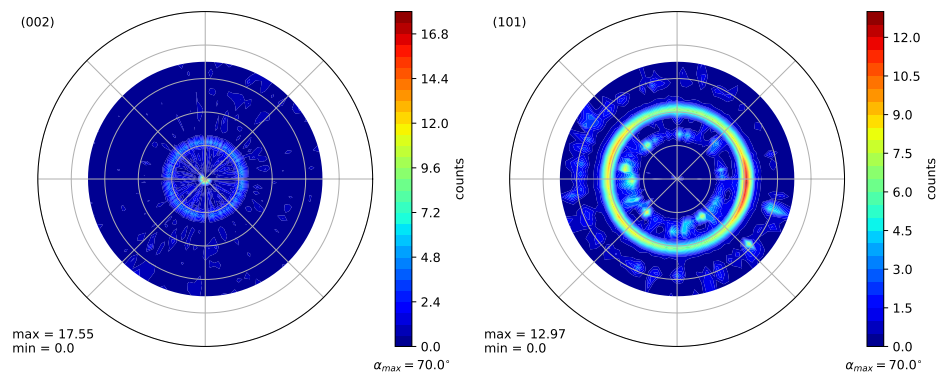
Die inverse Polfigur zu diesen Messungen zeigen in der Normalenrichtung (Abbildung 6.5a) breiten Pol in direkter Linie zwischen der  $\langle 001 \rangle$  und der  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Der Vergleich mit den aus den experimentellen Polfiguren der Probe 26-10 per Orientierungs-Verteilungsfunk-



(a) Unbehandelte Probe 26-9

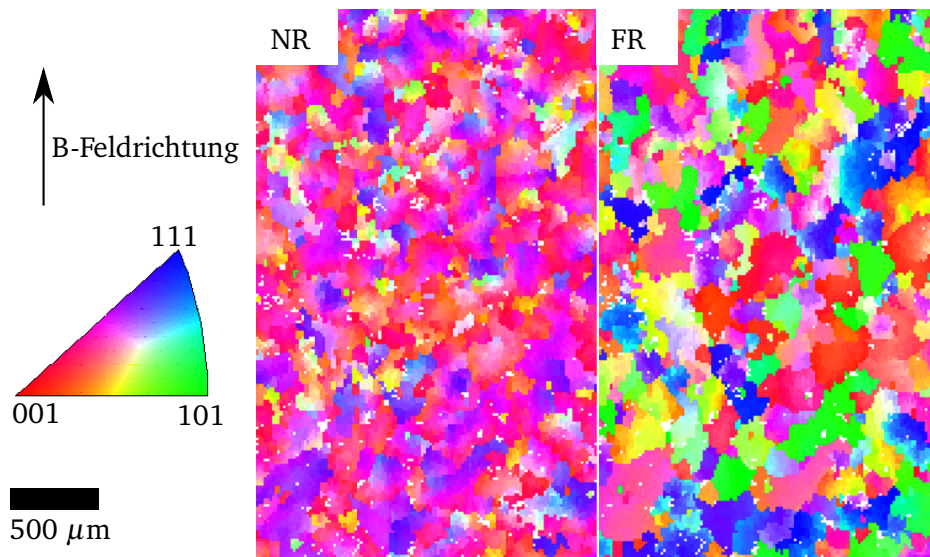


(b) Im Magnetfeld ausgelagerte Probe ohne abnormales Kornwachstum



(c) Probe 26-1 mit abnormalem Kornwachstum

**Abbildung 6.3.:** Exemplarische experimentelle Polfiguren zur Messreihe 26 (a) ohne Temperaturbehandlung, (b) nach Temperaturbehandlung im Magnetfeld ohne abnormales Kornwachstum sowie (c) nach Temperaturbehandlung im Magnetfeld mit abnormalem Kornwachstum. Letzteres bringt eine zusätzliche Komponente in die Textur ein.



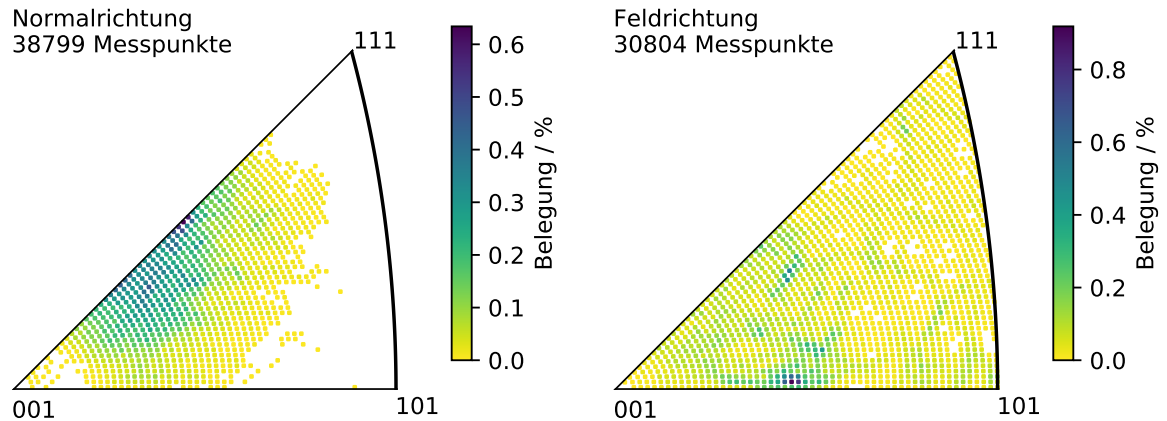
**Abbildung 6.4.:** EBSD-Messungen auf den abnormal gewachsenen Körnern in Probe 26-1 in Normalrichtung NR und in Richtung des magnetischen Feldes FR. Für diese Messung wurde sowohl die unverzerzte kubisch raumzentrierte Kristallstruktur des Ferrits als auch die zuvor ermittelte tetragonal verzerzte Struktur freigegeben. Alle hier gezeigten Messpunkte entsprechen der unverzerzten Phase.

tion zurückgerechneten inversen Polfiguren (siehe die Abbildungen 6.5c und 6.5d) zeigt eine hohe Übereinstimmung der Polpositionen. Diese Probe ist für einen Vergleich gut geeignet, da bei ihr nahezu ausschließlich die neu entstandene Texturkomponente beobachtet wurde. Die in der Auslagerung entstehende, zuvor nicht beobachtete  $\langle 311 \rangle$ -Orientierung bildet sich demnach nur in den abnormal gewachsenen Körnern aus.

Die inverse Polfigur in Feldrichtung (Abbildung 6.5b) zeigt keine deutliche Vorzugsorientierung. Die erkennbaren recht scharfen Pole in der ansonsten diffusen Verteilung sind direkt auf einzelne, größere Körner in der Messung zurückzuführen.

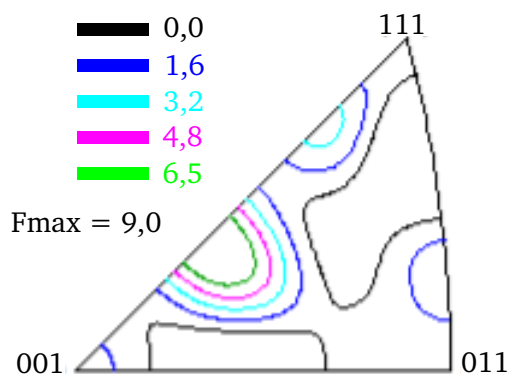
Die beobachteten Texturveränderungen können somit direkt auf die abnormal wachsenden Körner zurückgeführt werden. Eine solche Veränderung kann nicht durch das Wachstum der bestehenden Körner hervorgerufen werden, da sich dabei die Orientierung in der out-of-plane-Richtung nicht verändern kann. Diese abnormal gewachsenen Körner müssen daher durch einen Keimbildungsprozess entstanden sein. Solche Körner können, wie in der Literaturzusammenfassung in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, auch Korndurchmessern erreichen, die dem Vielfachen der Filmdicke entsprechen.

Die Triebkraft zur Nukleation solcher abnormal wachsender Körner ist vermutlich die starke Änderung in der Spannungsenergie durch das schnelle Anfahren der hohen Temperatur in

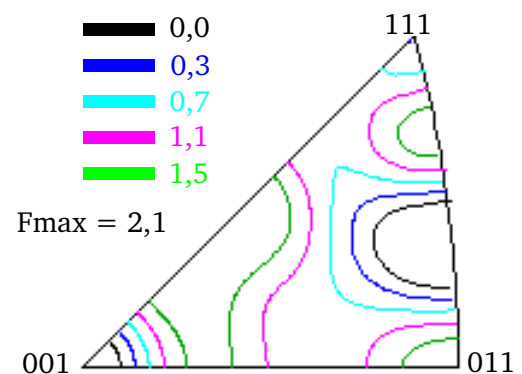


(a) Inverse Polfigur in Normalenrichtung aus EBSD-Daten

(b) Inverse Polfigur in Richtung des magnetischen Feldes aus EBSD-Daten



(c) Inverse Polfigur in Normalenrichtung, per ODF-berechnet aus röntgenographischen Polfiguren



(d) Inverse Polfigur in Feldrichtung, per ODF-berechnet aus röntgenographischen Polfiguren

**Abbildung 6.5.:** Aus den in Abbildung 6.4 gezeigten EBSD-Messungen berechnete inverse Polfiguren in Richtung des magnetischen Feldes und in Richtung der Probenormalen. Zum Vergleich sind die per ODF<sup>a</sup> aus den röntgenographischen Polfiguren der Probe 26-10 zurückgerechneten inversen Polfiguren gezeigt. In der Filmebene ist keine eindeutige Vorzugsorientierung auszumachen, senkrecht dazu zeigt sich eine starke Abweichung von der sonst beobachteten  $\langle 001 \rangle$ -Orientierung. Im Vergleich zwischen röntgenographisch und per EBSD ermittelten Werten lässt sich diese Orientierung deutlich auf die abnormal gewachsenen Körner zurückführen, da nur diese vom EBSD erfasst werden können. Der relativ starke Pol in Abbildung 6.5b ist auf eine relativ geringe Anzahl sehr großer Körner zurückzuführen.

<sup>a</sup> Die Berechnung wurde mit der freundlicherweise von Dr.-Ing. Helmut Klein zur Verfügung gestellten ODF-Software des Textur e.V. Clausthal-Zellerfeld durchgeführt.

diesen Experimenten. Durch eine vorherige Auslagerung der Proben auf niedrigeren Temperaturen, wie in fast allen Emig-Experimenten geschehen, fällt diese Veränderung in der Spannung geringer aus. Die Triebkraft wird nicht groß genug um eine Nukleation auszulösen. Im Vergleich mit den Proben der Emig-Experimente sind also nur solche Proben aus den Magnetfeldexperimenten zu verwenden, die keine Änderung der Orientierung in der Normalenrichtung aufweisen.

### 6.3. Zusammenfassung

In den im Magnetfeld ausgelagerten Proben wurden drei wesentliche Beobachtungen gemacht:

- Solange die Proben nicht rekristallisieren, führt das eingeschaltete Magnetfeld zu einer verringerten Korngröße im Vergleich mit Proben, bei denen bei ansonsten gleichen Bedingungen das magnetische Feld nicht eingeschaltet wurde.
- Das Kornwachstum stagniert bereits bei 2,5 h Auslagerungszeit.
- In diesen Proben wird keine durch das magnetische Feld induzierte kristallographische Vorzugsrichtung beobachtet.

Zwei Proben zeigten deutliche Anzeichen für Rekristallisation. Es kommt zu einem Wechsel der out-of-plane-Textur von einer  $\langle 100 \rangle$ - zu einer  $\langle 311 \rangle$ -Fasertextur, sowie zu einem abnormalen Kornwachstum mit abschließenden Korngrößen von mehreren hundert Mikrometern Durchmesser. Ob dies durch das magnetische Feld oder eine zu hohe Auslagerungstemperatur ausgelöst wurde, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht geklärt werden.



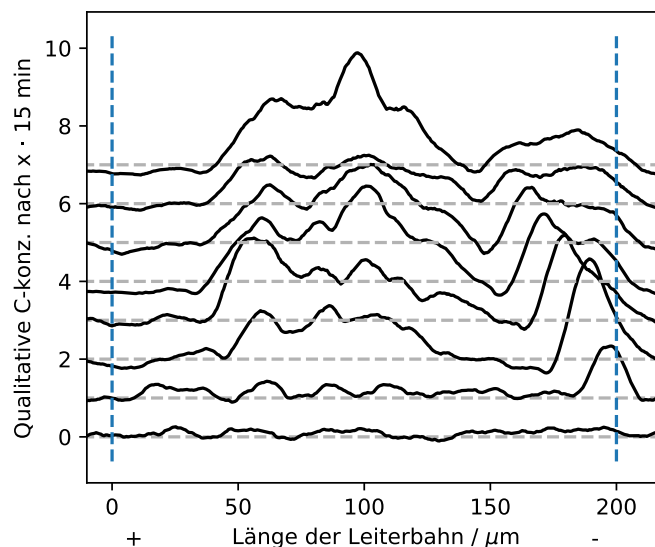


## 7. Diskussion

In diesem Kapitel wird die Analyse der experimentellen Daten vorgestellt. Zuerst wird die messbare Beeinflussung des Probensystems durch die durchgeführten REM-Untersuchungen sowie direkte Folgen und Interpretationsmöglichkeiten daraus diskutiert. Anschließend wird aus der C-Bewegung und dem Literaturwissen zur Emig ein Modell für die Entstehung der abnormal wachsenden Strukturen entwickelt. Mit diesem wird versucht zu erklären, warum es Versuchsparameter gibt, bei denen sich diese nicht ausbilden. Zum Abschluss erfolgt eine Einordnung in bereits publizierte Erkenntnisse zur Veränderung von Mikrostrukturen in starken Feldern.

### 7.1. Messbare Kohlenstoffkontamination durch Messungen

**Abbildung 7.1.:** EDX-Messungen über die Leiterbahn 24c nach wiederholten Emig-Experimenten. Auf dieser Leiterbahn wurden intensive EBSD-Messungen durchgeführt (siehe 5.11). An den Positionen dieser Messungen (zwischen 50 und 140  $\mu\text{m}$  Leiterbahnlänge, sowie an der dem Minuspol zugewandten Seite der Leiterbahn) lässt sich eine zunehmende C-Konzentration feststellen. Wiederholte und kleinschrittige REM-Messungen führen zu einer messbaren C-Deposition auf der Probenoberfläche.

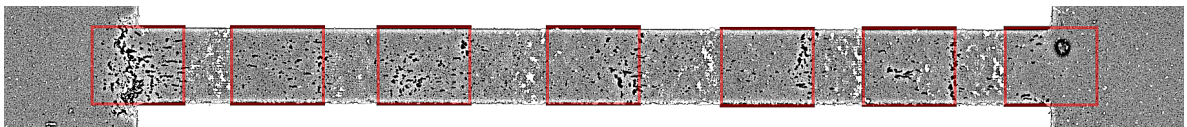


An einigen Proben, insbesondere der Leiterbahn 24c, wurden wiederholte, fein-aufgelöste EBSD-Messungen in sehr kleiner Schrittweite durchgeführt (siehe Kapitel 5.6.1.1, Abbildung 5.10). Dies geht Hand in Hand mit sehr hohen Verweilzeiten des Elektronenstrahls im REM mit relativ hohen Strahlenergien. Dabei kommt es immer zur Aufspaltung von Kohlenwasser-

stoffen aus dem Restgas der Kammer. Der so entstehende C schlägt sich auf der Probenoberfläche nieder. Im Fall der diskutierten Probe ist diese so deponierte Menge so groß, dass sie in EDX-Messungen ein vergleichbar starkes Signal erzeugt wie der bewegte C (siehe Abbildung 7.1). Deponierter C und durch den Strom bewegter C sind durch die Überlagerung ununterscheidbar. Dennoch sind vergleichbare Phänomene auszumachen, wie bereits an anderen Proben diskutiert. Es bildet sich eine Aufstauzone am negativen Pol der Leiterbahn, welche sich als Front in Richtung des Pluspols ausweitet. Dies korrespondiert mit den im Abschnitt 5.6.1 in Abbildung 5.11 gezeigten Carbidbewegungen in der selben Messung. Allerdings finden sich im Bereich der EBSD-Messungen anschließend zunehmend erhöhte C-Konzentrationen, auch an Stellen, an denen im späteren Verlauf keine Carbide mehr feststellbar waren. Damit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich um auf der Oberfläche (OF) deponierten C handelt. Eine Verfälschung der gemessenen C-Konzentrationen durch die Messungen selber ist also möglich und kann nur ausgeschlossen werden, wenn vorher keine Untersuchungen im REM vorgenommen wurden.

## 7.2. Fe-Emig-Pfade und Ausbildung der Artefakte in der Langzeitmessung

In den Langzeitmessungen auf der Probe 34c (vergleiche Abschnitt 5.9) wurde vermehrt Fe-Emig beobachtet. Die sich ausbildenden Poren und Hügel bilden dabei ein auffälliges, regelmäßiges Muster aus. Die Hügel liegen gehäuft entlang scharf abgegrenzter Linien auf der Leiterbahnoberfläche. Diese zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den Rändern der an den Standardpositionen aufgenommenen REM-Bildern in höherer Auflösung, wie in Abbildung 7.2 markiert. Da die Hügel bevorzugt an der linken Seite der Bildpositionen auftreten, stellt die vom Elektronenstrahl veränderte OF scheinbar ein Hindernis für den weiteren Transport der Fe-Atome dar. OF-Diffusion als aktiven Mechanismus für den Fe-Transport, wie er auftreten muss, damit etwas auf der OF Deponiertes ein Hindernis darstellen kann, erscheint auch im Hinblick auf die im FIB-Querschnitt gemachten Beobachtungen plausibel (vergleiche 5.8).



**Abbildung 7.2.:** Die geraden Linien, an denen sich in der Langzeitmessung auf Probe 34c bevorzugt Hügel ausbilden, zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den linken Rändern der Standardpositionen für die REM-Bildaufnahme bei höherer Auflösung. Poren bilden sich mit höherer Häufigkeit auf der rechten Seite der Bildpositionen.

Der Abtransport der Fe-Atome wird da beginnen, wo die Atome im Gitter am schwächsten gebunden sind, also an Grenzflächen (GF) und OF. Da der Beginn der Porenbildung auf der Unterseite beobachtet wurde (vergleiche Abschnitt 5.8, Abbildung 5.28b), kann davon ausgegangen werden, dass die OF der Schicht eine stabilere Konfiguration darstellt als die Film-Substrat-Grenzfläche. Eine Stabilisierung der OF könnte durch die dünne Oxidschicht erfolgen, welche im Kontakt mit Sauerstoff oder Wasser beim Proben-transport an Atmosphäre immer entsteht [193–195]. Die Fe-SiN-Grenzfläche könnte hingegen durch die induzierten mechanischen Spannungen, verursacht durch die Joulesche Wärme, destabilisiert werden. Dass die Pore sich an einem Tripelpunkt bildet, erscheint in diesem Gedankenspiel ebenfalls einleuchtend, da dies den Punkt mit den meisten Grenzflächen und damit der schwächsten Gitterbindung darstellt.

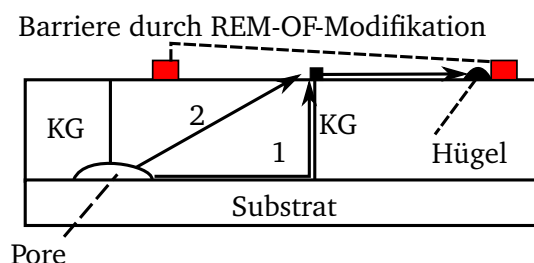
Den einfachsten Diffusionspfad bildet bei der Fe-Selbstmigration die KG [205]. Zusätzlich wissen wir aus den Beobachtungen in Abschnitt 5.9, dass sich die Hügel auf der OF der Schicht ausbilden. Zumindest der weitreichende Transport erfolgt folglich per OF-Diffusion. Somit muss ein Atom vom Entstehungsort der Pore, also der GF Schicht-Substrat, an die OF transportiert werden. Zwei Diffusionspfade für ein solches Atom sind möglich, welche in Abbildung 7.3 skizziert sind. Diese Skizze ist an den TEM-Querschnitt in Abbildung 5.28b angelehnt. Pfad 1 folgt dabei der Schicht-Substrat-Grenzfläche entlang einer KG bis zum nächsten Tripelpunkt und steigt dann dort an die OF. Pfad 2 steigt entlang einer möglichst parallel zum elektrischen Feld liegenden KG direkt an die OF. Dort wirken die Modifikation der OF durch den REM-Elektronenstrahl als Barriere und stoppen weitere Emig.

In einer dritten Variante erfolgt die Porenbildung durch thermische Leerstellen, welche zum Spannungsabbau an die Schichtunterseite diffundieren. Die Hügel bilden sich durch OF-Migration der thermisch aus der Schicht gelösten Fe-Atome. Poren- und Hügelbildung wären in dieser Variante indirekter miteinander verknüpft.

In allen Fällen kann ein von der Emig getriebenes Atom die durch die REM-Untersuchung entstandene Diffusionsbarriere unterqueren und erst dahinter an die Oberfläche gelangen.

Die effektive Ladung des Fe ist mit einem Wert von  $Z^* = 2 \pm 1$  [39, 127] sehr gering. Damit

**Abbildung 7.3.:** Skizze eines möglichen Mechanismus zur Entstehung der entlang der REM-Bildpositionen angeordneten Hügel durch Fe-Emig. Der Schnitt ist entlang einer KG. Die Fe-Atome untertunneln die erste Diffusionsbarriere und sammeln sich anschließend vor der nächsten. Eine Rückdiffusion und damit Rekombination von Pore und Hügel sind durch die erste Barriere ausgeschlossen.



ist auch die Migrationsgeschwindigkeit entsprechend klein und die statistische Rückdiffusion im Vergleich zur C-Migration stärker zu berücksichtigen. Es kommt eher zur Rekombination einer Pore mit durch den Strom bewegten Fe-Atomen. Damit erklären sich die in Abbildung 7.2 beobachteten Ansammlungen von Poren auf der rechten Seite der Bildausschnitte durch die Diffusionsbarrieren an der OF. Untertunneln die Fe-Atome eine Diffusionsbarriere an der OF, stehen sie, anders als in größerer Entfernung von den Barrieren, auf der dem Strom entgegen gewandten Seite nicht mehr für eine solche Rekombination zur Verfügung. Es kommt zu einer vermehrten Porenbildung in der der Flussrichtung entgegengesetzten Richtung der Diffusionsbarriere. Ist die Größenverteilung dieser durch Barrieren abgetrennten Segmente asymmetrisch, werden in kleinere Segmente mehr Atome eingetragen als entfernt. Nicht alle können mit Poren rekombinieren und es kommt zur vermehrten Hügelbildung, was sich mit den Beobachtungen in dieser Arbeit decken würde.

### **7.3. Prämissen für die folgenden Überlegungen und Modellentwicklung**

Als Prämissen für die folgenden Überlegungen gilt zunächst die Annahme, dass sich vor dem Einschalten des elektrischen Stromes ein Gleichgewicht in der Verteilung des C in der Mikrostruktur eingestellt hat. Dieses umfasst die Gleichgewichtslöslichkeit in den Ferritkörnern, den Carbidekörnern und des in den KG segregierten C. Letztere Konzentration wird als die in Kapitel 4 ermittelte Menge von 1,5 at. % abgeschätzt, da die im Ferrit lösliche Menge im Vergleich nahezu vernachlässigbar ist. Die Größe der Carbide, sowie ihre Häufigkeit und Verteilung, entspricht ebenfalls dem Gleichgewichtswert, der sich bei der gegebenen C-Konzentration durch Diffusion während der initialen Temperaturbehandlung aus dem sehr defektreichen Ausgangszustand der gesputterten Schicht entwickelt hat.

Des Weiteren wird angenommen, dass es kurzfristig möglich ist, eine deutlich höhere C-Menge als die Gleichgewichtskonzentration in den KG zu halten. Wird der C bewegt, ist der schnelle Pfad, wie beschrieben, die KG, die Diffusion in die Körner ist deutlich langsamer. Zhang et al. gingen am Übergang von Ferrit zu Zementit von der Bildung einer metastabilen Zwischenstruktur aus, welche bis zu 19 at. % C aufnehmen kann [206]. Erst oberhalb dieses Wertes ist  $\text{Fe}_3\text{C}$  die thermodynamisch stabilere Konfiguration. Diese Zwischenstruktur bildet sich am Übergang zwischen den Phasen in der KG und agiert als Pufferschicht, welche den C zunächst aufnimmt [207]. Sie wird aber immer in das thermodynamisch stabilere Ferrit mit möglichst geringer C-Konzentration zerfallen, wenn sie Gelegenheit dazu bekommt [206].

Diese These einer solchen Zwischenstruktur kann die Beobachtungen der sehr hohen C-Konzentrationen in KG in anderen Arbeiten erklären [50, 208–211]. Eine Anreicherung von C

in den KG über den hier angenommenen Gleichgewichtswert erscheint also möglich, bevor es zur Ausbildung neuer  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner kommt.

Nukleation und Wachstum bestehender  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner in den mit C gesättigten Bereich macht eine Umordnung der Fe-Atome nötig. Die dadurch entstehende Energiebarriere für die Umwandlung von metastabiler Zwischenschicht zu Zementit wurde von Zhang et al. auf etwa  $51 \text{ meV/Atom}$  abgeschätzt, womit es im Vergleich zur Umwandlung von Ferrit zur Zwischenschicht mit einer Energiebarriere von etwa  $18 \text{ meV/Atom}$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [206]. Es wird folglich von einer reaktionslimitierten Hinderung der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Bildung im Falle einer hinreichenden C-Konzentration ausgegangen, so dass die Umwandlung wahrscheinlich verzögert erfolgt.

Als letzte Annahme werden alle KG-Arten als gleichwertig angesehen. Da eine Fasertextur vorliegt, erscheint diese Vereinfachung im Mittel gerechtfertigt, da alle möglichen Kombinationen von KG entlang der Leiterbahn auf den diskutierten Längenskalen vorliegen können.

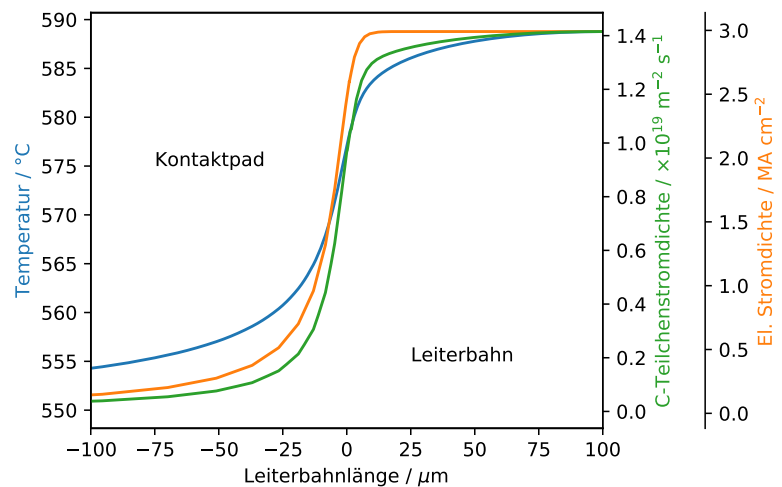
## 7.4. Divergenzen im C-Fluss

Flussdivergenzen stellen die Ursache für eine Umverteilung von bewegten Spezies innerhalb der Emig dar. Wären sie nicht vorhanden, würden sich die Atome gleichmäßig von einer Seite auf die andere bewegen, was zu einer Umverteilung von einem Kontakt zum anderen ohne weitere Effekte führen würde. Damit beschreibt eine Flussdivergenz eine Veränderungsrate der lokalen C-Konzentration. Bleiben die Konzentrationen unverändert die Gleichgewichtskonzentrationen, ist die Divergenz gleich Null. Dies ist analog zur in integrierten Schaltkreisen und Leiterbahnen beobachteten Emig, in der sich Poren und Hügel an Tripelpunkten oder anderen den Fluss verändernden Artefakten ausbilden [39, 212]. Im vorliegenden System entstehen Flussdivergenzen vor allem auf zwei Längenskalen: Der Probengeometrie, die zu Veränderungen der Prozessparameter über die Länge der Leiterbahnen führt, sowie der Mikrostruktur. Dies führt zu unterschiedlichen Auswirkungen, welche in den folgenden Abschnitten im Einzelnen besprochen werden.

### 7.4.1. Einfluss der Probengeometrie

Die Temperaturen über die Proben sind, wie in Abschnitt 5.3 gezeigt, inhomogen. Durch Joulesche Wärme erwärmt sich die Leiterbahn bei einer entsprechend hohen Stromdichte deutlich über die Substrattemperatur, sogar bei der guten Wärmeleitfähigkeit des Substrates. Mit dieser Erwärmung gehen, wie in Abschnitt 2.6 zu sehen, Änderungen der Materialparameter von bis zu mehreren Größenordnungen einher. Diese Parameter gehen direkt in die durch die Emig induzierte C-Stromdichte  $J$  ein, so dass diese sich in der Leiterbahn und, besonders

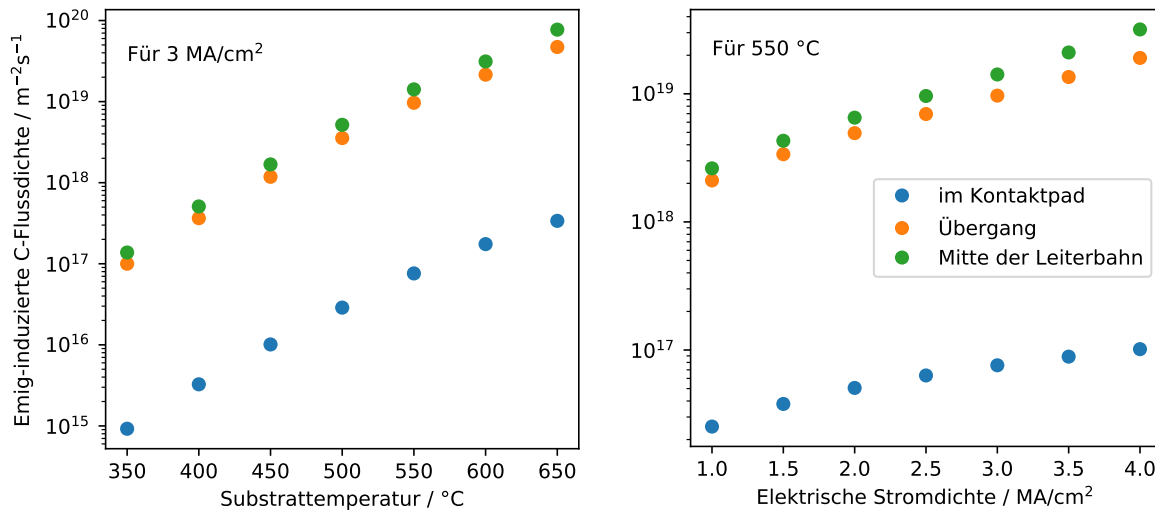
**Abbildung 7.4.:** Einfluss der Probengeometrie auf Temperatur und elektrische Stromdichte in der Leiterbahn und die daraus resultierende Beeinflussung der C-Teilchenstromdichte. Der starke Abfall in  $T$ ,  $j$  und daraus resultierend  $J$  am Ende der Leiterbahn führt zur Flussdivergenz und zur Anreicherung von C am Übergang zwischen Kontakt und Bahn.



drastisch, an ihrem Übergang zu den Kontakten verändert (siehe beispielhaft Abbildung 7.4 bei  $550^\circ\text{C}$  und  $3\text{ MA/cm}^2$ ). Stromdichte und Temperatur wurden dabei den FE-Simulationen aus Abschnitt 5.2 entnommen,  $J$  mit den entsprechenden  $T$ -Abhängigkeiten über Gleichung 7.13 berechnet). Hier findet sich die Begründung für die beobachtete Anreicherung des C am Minuspol der Leiterbahn (vergleiche Abschnitt 5.5). Die Teilchenstromdichte ist innerhalb der Leiterbahn um eine Größenordnung höher als in den Kontaktpads. Damit wird der C schnell innerhalb der Leiterbahn transportiert, kann sie aber nicht im selben Tempo verlassen. Sind die KG als präferierter Migrationspfad durch diese Flussdivergenz bis zur maximalen Löslichkeit der KG mit C angereichert, kommt es zur Phasenumwandlung an günstigen Positionen. Dabei werden, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben, eher bereits vorhandene Carbide wachsen als neue nukleieren. Dass eine Aufstauung von C räumlich vor dem eigentlichen Wachstum der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner auftritt, ist in der in Abbildung 5.21 dargestellten Messung zu erkennen. Die EDX-Messungen zeigen einen deutlichen Anstieg des C-Signals bereits vor dem zu beobachtenden Kornwachstum. Da hier noch keine vermehrten Carbide in den EBSD-Messungen zu verzeichnen sind (vergleiche 5.22b) und die Löslichkeit im Ferrit bekanntermaßen sehr gering ist, muss sich dieser überschüssige C in den KG befinden.

Der Abfall der Flussdichte im Kontaktpad erfolgt nicht schlagartig, sondern fällt mit Temperatur und elektrischer Stromdichte, wie in Abbildung 7.4 gezeigt<sup>1</sup>. In diesem Bereich erhöhter Temperatur bewegt sich der C schneller als im Rest des Kontaktes, es wird mehr C an- als abtransportiert. Die Bildung von großen  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körnern setzt ein. Diese wachsen, wie im Folgen-

<sup>1</sup> Die C-Flussdichte wurde hier mit der bei der vorherrschenden Temperatur maximalen C-Löslichkeit in Ferrit berechnet. Dies vernachlässigt die Tatsache, dass die KG, welche deutlich mehr C beinhalten als aus dieser Rechnung folgt, die bevorzugten Migrationspfade sind. Da hier der exakte Wert aber nicht bekannt ist und dieser Faktor sich zumindest anfangs nicht verändert, stellt dies einen systematischen Fehler dar, der an der Argumentation nichts ändert. Die exakten Flussdichten werden aber mit hoher Wahrscheinlichkeit höher ausfallen als die hier gezeigten.



(a) Verschiedene Substrattemperaturen, gleiche Stromdichte

(b) Gleiche Substrattemperatur, verschiedene Stromdichten

**Abbildung 7.5.:** Der berechnete Einfluss der Probengeometrie und der sich dadurch verändernden Stromdichte und resultierender Joulescher Wärme auf die C-Flussdichte im Kontaktpad, am Übergang von Kontakt zur Leiterbahn sowie in der Mitte der Leiterbahn zeigt, dass die Beweglichkeit des C innerhalb der Leiterbahn deutlich höher ist als in den Kontakten. Aus diesem Grund kommt es zu einer C-Anstauung am Ende der Leiterbahn, welche die Aufstauzone verursacht. Der Unterschied auf der Länge der Leiterbahn ist dabei im Vergleich zum Unterschied zwischen Kontakt und Leiterbahn vernachlässigbar klein.

den beschrieben, parallel zur Flussrichtung. So entstehen die beobachteten, strahlenförmig aus der Leiterbahn heraus wachsenden, langen Körner (vergleiche Abschnitt 5.6.1.6).

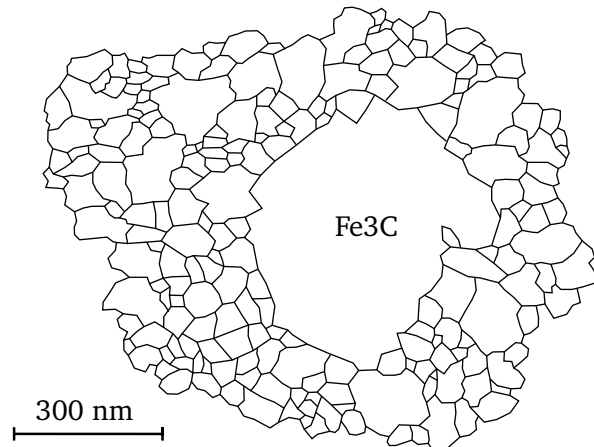
Der Unterschied zwischen den Extremfällen innerhalb der Leiterbahn, also von ihrem Mittelpunkt zum Übergang von Leiterbahn zum Kontaktpad, ist relativ klein zum Unterschied zwischen Kontakt und Übergangspunkt (siehe Abbildung 7.5)<sup>2</sup>, so dass die im mittleren Bereich auftretenden, abnormal wachsenden Körner nicht alleine durch diese Flussdivergenz zu erklären sind.

#### 7.4.2. Pfad der C-Elektromigration

Um sich mit den Flussdivergenzen in der Mikrostruktur zu beschäftigen, muss zunächst der bevorzugte Migrationspfad der bewegten Atome verstanden sein. Dass es sich dabei um die KG handelt, wird direkt aus den experimentellen Beobachtungen in Abschnitt 5.6.1.8 deutlich. Dafür gibt es eine Reihe von voneinander abhängigen Ursachen. Zum einen ist die nach

<sup>2</sup> Auch hier werden, wie im Detail in Fußnote 1 auf Seite 112 beschrieben, die tatsächlichen Teilchenflussdichten höher ausfallen als berechnet. Das Verhältnis sollte aber unverändert bleiben.

**Abbildung 7.6.:** Skizze der Mikrostruktur-Umgebung eines beobachteten  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korns. Unter der Prämisse der KG als aktive Diffusionspfade führt ein solches Korn zu einer signifikanten Reduktion der möglichen Pfade. Dadurch kommt es zur C-Anreicherung auf der der Stromrichtung zugewandten Seite des Korns. In der Folge setzt epitaktischen Wachstum des Carbids in Richtung des elektrischen Stromes ein.

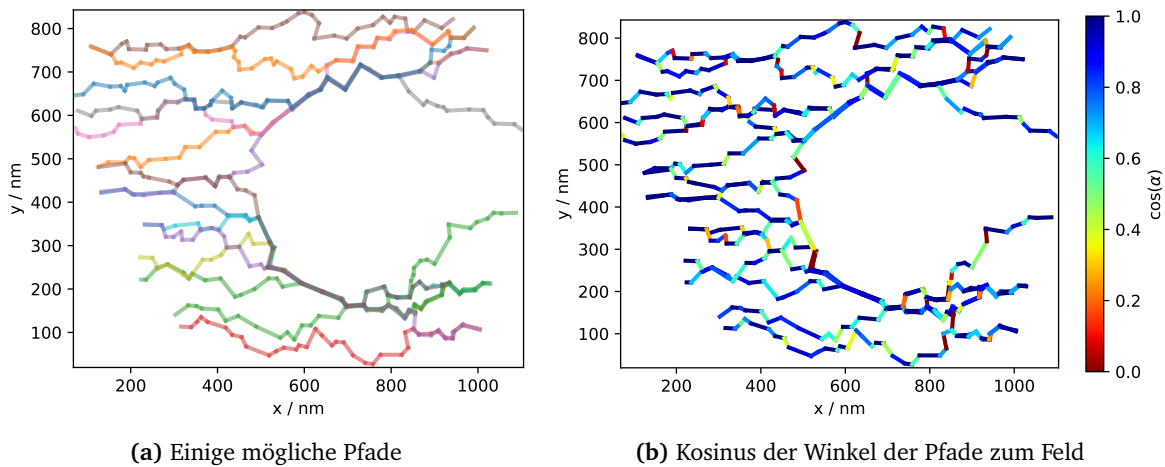


Gleichung 2.11 berechnete Teilchen-Flussdichte proportional zum spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$ , welcher in KG höher ist als im Korn selbst (sowohl experimentell an Eisen gezeigt [213, 214] als auch aus theoretischen Überlegungen [38, 215]). Eine weitere Proportionalität gibt es mit der C-Volumenkonzentration. Auf Grund der Überschusskonzentration  $\Gamma_{sat}$  durch die Segregation ist diese in den KG ebenfalls höher als im Korn. Die Diffusionskonstante als nächster Faktor in der Gleichung 2.11 kann, je nachdem welcher in dem Abschnitt 2.4 zitierten Arbeiten man glauben möchte, ebenfalls in der KG höher liegen als im Korn. Zu guter Letzt zeigt die Gleichung zur Berechnung der durch Strom induzierten Teilchenstromdichte in KG dünner Schichten (siehe Gleichung 2.14) eine reziproke Proportionalität zur mittleren Korngröße, welche im Fall des vorliegenden nanokristallinen Gefüges ebenfalls den Fluss in der KG bevorzugt. Damit sprechen auch die theoretischen Überlegungen für eine Bevorzugung der KG als Migrationspfad des C und decken sich mit den experimentellen Beobachtungen.

### 7.4.3. Ausscheidungen

Möchte man nun den Einfluss von Ausscheidungen auf die Emig betrachten, ist der Punkt, an dem man ansetzen muss, das KG-Netzwerk um ein zuvor vorhandenes großes Carbid-Korn. Die Diffusionskonstante des C in  $\text{Fe}_3\text{C}$  ist deutlich niedriger als im Fe und der spezifische Widerstand ist deutlich höher (siehe Abschnitt 2.6). Ein Emig-getriebener C-Fluss durch diese Körner wird also, sollte er überhaupt stattfinden, deutlich geringer ausfallen als im umliegenden Gefüge. Der C ist eher bestrebt, in den KG um diese Körner herum zu migrieren (siehe dazu auch im Folgenden Abbildung 7.15). Ein solches  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn ist in Abbildung 7.6 skizziert. Zur Illustration des Einflusses wurden eine Reihe von Diffusionspfaden in Abbildung 7.7a nachverfolgt. An jedem Tripelpunkt wurde der Pfad mit dem kleinsten möglichen Winkel





**Abbildung 7.7.:** Betrachtet man einzelne Migrationspfade durch das KG-Netzwerk vor einem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn, so fallen besonders gehäuft Überschneidungen der möglichen Pfade direkt in der Wachstumsrichtung eines Tandemkorns auf. Es kommt zu einer verstärkten Ansammlung von C vor dem Hindernis. Verstärkt wird dies durch die großen Winkel zwischen Pfad und E-Feld. Durch diese verringert sich die C-Flussdichte und damit die Flussgeschwindigkeit an dieser Stelle. Die Aufstauung wird zusätzlich verstärkt.

zum Feld und damit der höchsten Triebkraft (siehe Abschnitt 7.4.4) gewählt. Diese Pfade zeigen eine besonders hohe Zahl an Überschneidungen flussaufwärts von einem Carbid, welche zusätzlich mit der Größe der Ausscheidung skalieren. Viele Überschneidungen führen direkt zu einer Konzentrationserhöhung der bewegten Spezies, was zu einem Eintrag in die umliegenden Körner führt.

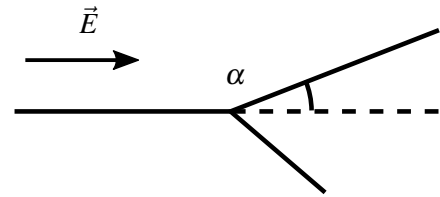
Auf der Rückseite des Carbids ist aus der Abbildung 7.7a so gut wie keine Möglichkeit eines C-Antransports zu erkennen. Die Triebkraft der Emig ist hier aber dennoch vorhanden, so dass es zu einem Abtransport kommt. Damit entsteht eine Verarmung der KG und mit der Zeit auch der umliegenden Körner im Schatten der Carbide.

#### 7.4.4. Richtung einer Korngrenze

Die KG ist, wie bereits diskutiert, der bevorzugte Migrationspfad des C. Vernachlässigt man für einen Moment die Diffusion in den Körnern vollständig und betrachtet einen einzelnen Migrationspfad wie im vorherigen Abschnitt eingeführt, so findet man eine inhomogene Triebkraft entlang des Pfades. Führt man  $\alpha$  wie in der Abbildung 7.8 skizziert als Winkel zwischen der KG und der Feldrichtung ein, erweitert sich Gleichung 2.10 zu

$$F = e|Z^*|\vec{E} \cos(\alpha) \quad (7.1)$$

**Abbildung 7.8.:** Betrachtet man die Korngrenzen als schnellste Migrationspfade, so ist die elektrische Triebkraft auf die Teilchen in den KG vom Winkel  $\alpha$  zwischen KG und Feldrichtung abhängig.



als elektrostatische Triebkraft entlang der betrachteten KG. Der Gradient des elektrischen Feldes zeigt dabei immer von einem Kontakt zum anderen, parallel zur Leiterbahn und unabhängig von Inhomogenitäten. Je größer also der Winkel  $\alpha$  eines Migrationspfadabschnittes, desto kleiner die Triebkraft der Emig. Dies wirkt sich direkt auf die Flussgleichung 2.11 aus, die man damit entlang einer beliebigen KG als

$$J(x) = D \left( \left| \frac{dc}{dx} \right| + \frac{c}{k_B T} |Z^* j| e \rho \cos(\alpha) \right) \quad (7.2)$$

aufstellen kann. Damit ergibt sich für den Extremfall bei einem Winkel von  $90^\circ$  zwischen KG und elektrischem Feld die rein durch den Konzentrationsgradienten getriebene Diffusionsgeschwindigkeit, welche niedriger ausfällt als die durch den Strom verursachte Geschwindigkeit in Feldrichtung. Damit ist die Divergenz und auch die Veränderungsrate der lokalen C-Konzentration direkt abhängig vom Winkel zwischen zwei Migrationspfaden. Der C staut sich an Richtungswechseln des Pfades, an denen eine zum Feld parallele KG in andere Richtung übergeht, während die Leiterbahnen an solchen Punkten verarmen, an denen die Parallelität zum Feld zunimmt.

Überführt man diese Überlegungen auf den zuvor diskutierten Fall der Ausscheidung als Hindernis und berechnet für die in Abbildung 7.7a vorgestellten möglichen Migrationspfade die Kosinus der Winkel zwischen KG und Feld, erhält man das in Abbildung 7.7b gezeigte Bild. Eine besonders große Anhäufung von kleinen Faktoren für den Emig-Anteil der Flussdichte liegt dabei, wie zu erwarten, vor einem Hindernis, namentlich vor dem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn. Damit führt nicht nur die Überschneidung der Pfade, sondern auch deren großer Winkel zu einem C-Konzentrationsanstieg vor einem Carbid-Korn.

#### 7.4.5. Tripelpunkte

Jeder Tripelpunkt, an dem es zu einer Änderung der Pfade kommt, stellt eine Flussdivergenz dar. Nimmt die Zahl der KG nach dem Tripelpunkt zu, kann der antransportierte C auf mehrere Pfade verteilt werden. Dadurch nimmt die Teilchenstromdichte in den einzelnen KG ab und umgekehrt. Wäre diese allerdings groß genug, um einen für das Carbidwachstum hinreichende C-Konzentration über der Gleichgewichtskonzentration in der KG zu produzieren, würden

im Laufe der Experimente immer neue Carbide entlang der Leiterbahn entstehen. Dies wird aber ausschließlich am Übergang der Leiterbahn zum negativen Kontaktpad beobachtet, wo sich eine über dem Gleichgewichtswert liegende Menge an C auf Grund der in der Probengeometrie begründeten Flussdivergenz ansammelt. In allen anderen Bereichen der Leiterbahn ist die Bildung neuer Carbide nicht beobachtet worden. Damit kann man die durch Tripelpunkte verursachten Flussdivergenzen alleine als zu kleine Störungen einstufen.

## 7.5. Berechnung der effektiven Ladung aus den Ergebnissen

In der Abbildung 5.21 für Probe 29c ist deutlich zu erkennen, dass die C-Konzentration im Mikrometerbereich vor der Zunahme der Dichte großer Körner ansteigt. Mit der Argumentation zur räumlichen Auflösung in Abschnitt 3.2.1.2 ist dabei ein Verschmieren der Messpunkte auf Grund zu geringer Auflösung auszuschließen. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich in Probe 28c (vergleiche EDX-Messungen nach 15 Minuten in Abbildung 5.7 sowie die korrespondierende CBS-Aufnahme in Abbildung 5.13).

Aus den Beobachtungen in Abschnitt 5.6.1.8 wird auch gefolgert, dass die Emig primär über die KG abläuft. Kommt es nun zu einer Divergenz in der Korngrenzanzahl, wie es im Falle der blockierenden Körner oder einer geschlossenen Carbidfront zu beobachten ist, staut sich der C im KG-Netzwerk zurück. Dadurch wird der Gradient in der C-Konzentration groß genug, dass es zu einem Quasi-Gleichgewichtszustand zwischen dem Emig-induzierten C Fluss und dem konzentrationsinduzierten Rückfluss kommt. Dadurch wird der C-Fluss durch diesen Bereich auf die Bildungsgeschwindigkeit der Carbide und die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der blockierenden Körner reduziert. Die Veränderung der C-Konzentration folgt nun dem zweiten Fickschen Gesetz

$$\frac{\partial c_C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (7.3)$$

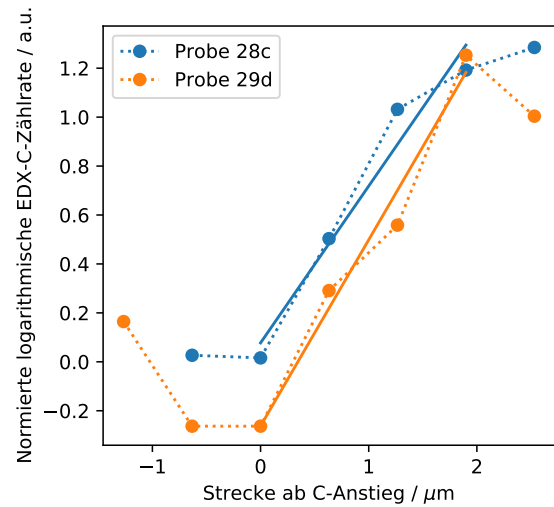
mit  $t$  als Zeit und  $x$  als Position vor der Barriere. Die Lösung dieser Gleichung liefert, analog zur Herleitung bei Witt et al. [133], ein vom Abstand der Grenzfläche  $x$  Konzentrationsprofil der Form

$$c(x) = c_0 \exp \left( \frac{Z^* e \rho j}{kT} x \right) \quad (7.4)$$

wobei  $c_0$  die Gleichgewichtskonzentration, und damit die in den Kontrollpads messbare Konzentration beschreibt. Da die Zählraten der EDX-Messung proportional zur Konzentration sind, kann sie für den Ausdruck  $c(x)/c_0$  verwendet werden, ohne dass eine Kalibrierung des EDX-Systems nötig ist. Entsprechend umgestellt lässt sich über die Gleichung

$$\frac{d \ln(u(x))}{dx} \frac{k_B T}{j \rho e} = Z^*, \quad (7.5)$$

**Abbildung 7.9.:** In den Proben 28c und 29d wurde ein Anstieg im EDX-C-Signal im Mikrostrukturbereich vor einer Divergenz in der Korngrenzdicke festgestellt. Da es in einem solchen Bereich zu einem Gleichgewicht zwischen Emig-induziertem Fluss und einem diffusionsgetriebenen Rückfluss kommen kann, ist dies ein guter Ort, um die effektive Ladung aus dem Konzentrationsgradienten zu bestimmen. Hier aufgetragen ist die auf die Kontrollpadkonzentration normierte EDX-Zählrate in diesem Bereich zusammen mit den entsprechend angepassten Geraden.



die effektive Ladung  $Z^*$  aus der Steigung der normierten EDX-Zählrate  $u = c(x)/c_0$  in logarithmischer Auftragung abschätzen.

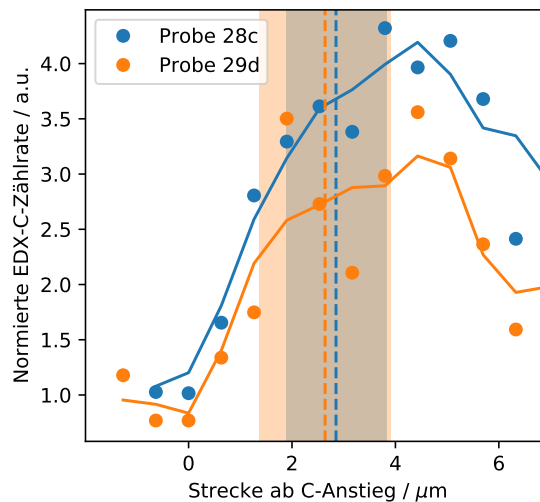
Die beiden Messreihen, die verwendet werden können, sind mit entsprechenden linearen Fits in Abbildung 7.9 gezeigt. Die verwendeten Materialkonstanten wurden nach Abschnitt 2.6 aus der nach Abschnitt 5.3 bestimmten Temperatur für die entsprechende Stromdichte berechnet. Die Steigungen konnten sinnvoll nur über vier Datenpunkte für beide Messungen angepasst werden, die so erhaltenen Werte sowie die effektiven Ladungen sind in Tabelle 7.1 angegeben. Die berechneten Fehler der effektiven Ladung ergeben sich aus dem fortgepflanzten Standardfehler der linearen Regression.

Trotz der geringen Punktdichte und dem Rauschen der ungefilterten Daten liegen die berechneten Werte in derselben Größenordnung wie jene, die zum Vergleich einer Anpassung an die Daten von Nakajima [141] entnommen wurden (in der Tabelle als  $Z_{\text{Lit.}}^*$ ). Allerdings lässt sich die dort erkennbare Temperaturabhängigkeit in den gewonnenen Daten nicht nachvollziehen. Da an den Messdaten nicht deutlich zu erkennen ist, ob die den Berechnungen zu Grunde lie-

**Tabelle 7.1.:** Die Messparameter sowie die für die berechnete Temperatur bestimmten Materialparameter nach Abschnitt 2.6 zusammen mit den berechneten effektiven Ladungen. Zum Vergleich sind die nach einem Fit der Daten von Nakajima [141] bestimmten effektiven Ladungen angegeben. Die hier ermittelten Werte liegen trotz der geringen Datenpunktdichte und der abweichenden C-Konzentration in derselben Größenordnung wie die Literaturwerte.

Probe	$T / \text{K}$	$j / \text{MA/cm}^2$	$\rho / \Omega\mu\text{m}$	$u / \mu\text{m}^{-1}$	$Z^*$	$Z_{\text{Lit.}}^*$
28c	862,52	3	67,1	$0,64 \pm 0,09$	$2,36 \pm 0,34$	10,47
29d	946,73	2	81,5	$0,76 \pm 0,09$	$3,8 \pm 0,4$	5,18

**Abbildung 7.10.:** Vermessener Abstand zwischen dem Anstieg im EDX-C-Signal und dem tatsächlichen Auftreten von geschlossenen Fronten von abnormal gewachsenen Strukturen (gestrichelte Linie) an den Proben 28c und 29d (Farbcodierung gewählt wie in Abbildung 7.9). Die durchgezogenen C-Verläufe wurden mit einem Savitzky-Golay-Filter über die rohen Messdaten erzeugt. Bei Probe 28c beginnt der C-Anstieg  $2,9 \pm 0,9 \mu\text{m}$ , bei Probe 29d  $2,6 \pm 1,3 \mu\text{m}$  vor der Front. Im Rahmen der Ungenauigkeit beginnt der C-Anstieg folglich im gleichen Abstand.



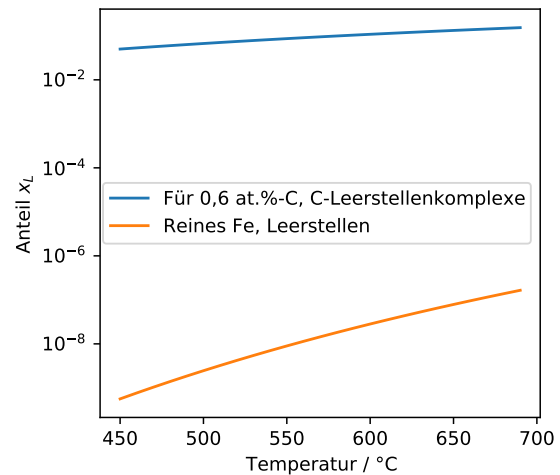
genden Aufstauung tatsächlich über die Zeit in ihrer C-Konzentration stagnieren, haben die vorliegenden Messdaten nicht die Qualität, um eine verlässliche Aussage darüber zu treffen. Des Weiteren sind die effektiven Ladungen nicht direkt zu vergleichen, da sowohl bei Nakajima als auch in diesen Messungen zunächst nicht zwischen Korn und KG unterschieden wird. Der Anteil der KG ist aber in den hier gezeigten Messungen auf Grund der nanokristallinen Struktur deutlich höher als in den makroskopischen Proben in der zitierten Arbeit.

## 7.6. Aufenthaltsort des überschüssigen Kohlenstoffs

Wie im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt, steigt das EDX-C-Signal messbar räumlich vor dem Auftreten der abnormal gewachsenen Strukturen. Misst man den Abstand zwischen Beginn des C-Anstiegs und einer geschlossenen Front von Carbiden, wie in Abbildung 7.10 ersichtlich, erhält man probenunabhängig vergleichbare Ergebnisse. Bei Probe 28c betrug dieser Abstand  $2,9 \pm 0,9 \mu\text{m}$ , bei Probe 29d  $2,6 \pm 1,3 \mu\text{m}$ . Zur Positionsbestimmung der geschlossenen Front großer Körner wurde in *ImageJ* ein Rechteck um den erkennbaren Übergang zwischen nanokristallinem Gefüge und abnormal gewachsenen Strukturen gelegt. Die Ungenauigkeit der gezeigten Werte (erkennbar am eingefärbten Bereich in Abbildung 7.10) spiegelt die durch die Krümmung der Front entstehende Breite dieses Bereiches wieder, welche aus der Breite des Rechtecks ermittelt wurde.

Schätzt man den maximal erreichten C-Anteil an dieser Probenposition über die auf die Kontrollpads normierten EDX-Ergebnisse in Abbildung 7.10 ab, indem man diese mit ursprünglich für diese Probe abgeschätzten Ausgangskonzentration C multipliziert, erhält man für Probe 28c eine C-Konzentration von 6,6 at.% und für Probe 29d einen Wert von 4,5 at.% C. In rei-

**Abbildung 7.11.:** Über Gleichung 7.6 berechnete temperaturabhängige Gleichgewichts-Leerstellenkonzentration in purem Fe und Gleichgewichtskonzentration von C-Leerstellen-Komplexen im für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich. Es zeigt sich, dass die Bildung von letzteren in der Gegenwart von C nicht nur thermodynamisch günstiger ist, sondern solche Komplexe auch in einer deutlich höheren Konzentration auftreten als Leerstellen in reinem Fe.



nem Zementit läge die Konzentration bei 25 at.%, ein noch deutlich unterschrittener Wert. Dennoch liegt die C-Menge weit über der theoretisch maximal im Ferrit löslichen, wie ein Vergleich mit dem Phasendiagramm zeigt. Diverse Veröffentlichungen diskutierten bereits zuvor, dass es möglich ist, stark mit C übersättigtes  $\alpha$ -Eisen herzustellen [50, 208–211]. Meistens ist dies mit einer Herstellung verbunden, die weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegt [50], was auch für die hier vorliegenden Proben angenommen werden kann. In vielen dieser Veröffentlichungen liegt der C in der Probe in den unterschiedlichsten Carbidformen vor [209, 211]. Die hohen C-Konzentrationen können auch zur Amorphisierung der Struktur führen [210]. Es wurde aber auch manchmal trotz sehr hoher C-Konzentration nur die Ferrit-Phase beobachtet [50]. Dass es in KG zu noch höheren Konzentrationen kommen kann, wurde bereits diskutiert. Die Größenordnung liegt dazu passend im Bereich der in einer Atomsondenstudie gefundenen Werte für die KG-Konzentration in explosionsgewalztem Stahl [216].

Die Frage, wo sich dieser überschüssige C in der Mikrostruktur aufhält, wird im Folgenden kurz diskutiert. In Frage kämen Carbide, die zu klein sind, um sie im CBS-Bild im REM aufzulösen sowie die Korngrenzen und Leerstellen im Gitter. Letztere sind ein bevorzugter Speicherort für C und bilden sich in seiner Gegenwart im Gitter durch eine Herabsetzung der Defektenergie auch leichter [53, 54, 217–220]. Der Unterschied durch den C wird deutlich, wenn man den temperaturabhängigen Gleichgewichtsanteil an Leerstellen  $x_L(T)$  in purem Fe mit dem von C-Leerstellenkomplexen vergleicht. Berechnet werden diese Anteile über die Gleichung [221]

$$x_L(T) = \exp\left(\frac{S_{LB}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{LB}}{k_B T}\right) \quad (7.6)$$

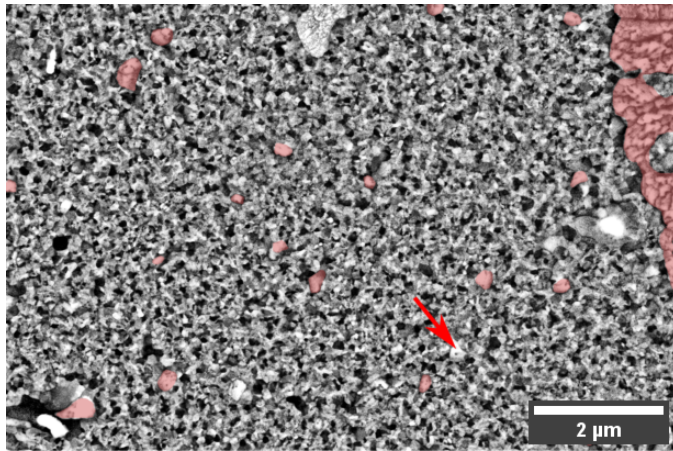
aus der Bildungsentropie  $S_{LB} = 1,5k_b \text{ Atom}^{-1}$  von Leerstellen in Fe [222] und der Bildungsenthalpie von Leerstellen in purem Fe  $H_{LB} = 1,42 \text{ eV}$  [223, 224], beziehungsweise der Bildungsenergie von C-Leerstellenkomplexen  $H_{LB} = 0,28 \text{ eV}$  [224]. Der temperaturabhängige Verlauf ist in Abbildung 7.11 dargestellt und zeigt den mehrere Größenordnungen umfassenden Unterschied zwischen der Häufigkeit der C-Leerstellenkomplexe und der thermischen Leerstellen im reinen Fe.

Den in Abschnitt 7.3 formulierten Prämissen folgend, befindet sich das Materialsystem zu Beginn des Experiments im Gleichgewicht. Die Temperaturerhöhung durch den Strom mag zu einer leichten Erhöhung der Gleichgewichtskonzentrationen der Leerstellen führen, dass diese aber den gesamten überschüssigen C aufnehmen können, erscheint unwahrscheinlich. Auf die verbleibenden Möglichkeiten wird in den folgenden Abschnitten im Detail eingegangen.

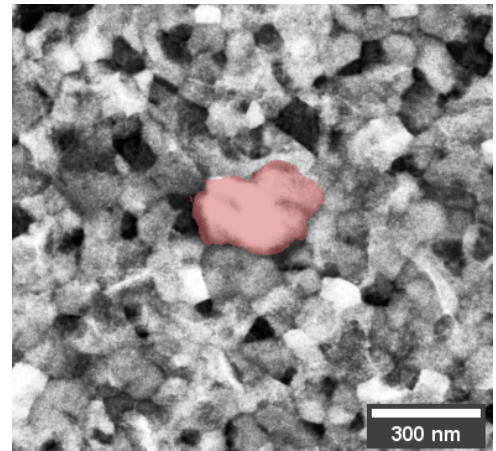
### 7.6.1. Nanocarbide

Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung von Nanocarbiden in dem vermessenen Bereich vor der Carbidfront. Nach solchen wurde in Abbildung 7.12 gesucht. Im CBS-Bild sind  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner durch ein unterschiedliches Erscheinungsbild auszumachen. In Abbildung 7.12a wurden solche Körner rot markiert. Die große Front auf der rechten Bildseite ist dabei durch den Vergleich mit EBSD-Messungen an diesem Ort bestätigt, die weiteren Körner wurden durch ein vergleichbares Erscheinungsbild als  $\text{Fe}_3\text{C}$  eingeordnet. Die Dichte solcher Körner liegt im Bereich vor dem Gradienten der KG-Dichte nicht höher als an anderen Orten der Probe oder auch der Kontrollpads. Eines der kleinsten gefundenen Carbidekörner in dieser Region ist in der Mitte der Abbildung 7.12b gezeigt. Dies ist vergleichbar groß wie die kleinsten im TEM per SAD identifizierten  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner (vergleiche Abbildung 4.1). Allerdings wurden an einer solchen Position keine Dunkelfeldaufnahmen angefertigt, die noch kleinere Carbide deutlich zeigen würden. Die vorliegenden TEM-Aufnahmen lassen solche Körner aber als unwahrscheinlich erscheinen, da keine kleineren Körner als die Besprochenen mit dem abweichenden Erscheinungsbild zu finden waren.

Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die Carbidkonzentration nach der initialen Auslagerung, also vor dem eigentlichen Experiment, die Gleichgewichtsgröße erreichte. Solche Ausscheidungen haben immer gewisse Einzugsradien, die sich nach hinreichender Zeit überlappen. In diesem Kreis gibt es ein stetiges Konzentrationsgefälle in Richtung der Ausscheidungen [225]. Wird nun zusätzlicher C in diesen Bereich eingebracht, so gibt es eine (im Vergleich zur von der Emig ausgeübten Kraft kleine) Triebkraft in Richtung der bestehenden Carbide, welche durch den zusätzlichen C weiter wachsen können. Eine neue Keimbildung auf einer solchen Konzentrationsflanke ist unwahrscheinlich.



(a) Anhand ihrer Erscheinung im CBS-Bild identifizierte und markierte Carbid-Körner im Bereich der ansteigenden C-Konzentration in Probe 29d.



(b) Eines der kleinsten anhand des Erscheinungsbildes im CBS-Bild identifizierte  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn.

**Abbildung 7.12.:** Vergleicht man die im EBSD eindeutig identifizierten  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner mit CBS-Aufnahmen, so sind diese Körner dort deutlich von Ferritkörnern zu unterscheiden. In Abbildung (a) wurden diese in einer Beispielaufnahme vor dem blockierenden Korn (rechts im am Bildrand) in Leiterbahn 29d rot markiert. An einem Beispiel wurde das ursprüngliche, nicht eingefärbte Erscheinungsbild mit einem roten Pfeil markiert. Auch in höherer Auflösung ist dieser Unterschied zu erkennen und die Körner so den Phasen zuzuordnen. Alle so beobachteten Carbide haben mindestens die dreifache Korngröße der umliegenden Ferrite (vergleiche (b)). Eine erhöhte Carbiddichte ist direkt vor dem blockierenden Korn nicht auszumachen.

### 7.6.2. Korngrenzen

In der Veröffentlichung von Weck et. al wurden C-Konzentrationen über eine dünne Fe-Schicht zwischen 15 bis 17 at.% gemessen, ohne dass eine Carbidbildung in der Röntgenbeugung oder in der SAD im TEM nachgewiesen werden konnte [50]. Diese C-Konzentrationen übersteigen sogar noch die in Abschnitt 7.6 abgeschätzten. Eine hohe Übersättigung ohne Ausscheidungs-bildung wurde also bereits experimentell beobachtet. Eine vergleichbare Konzentration von bis zu 5 at. % wurde von Borchers et al. per Atomsondenmessung in den KG von explosiv gewalztem Stahl gefunden [216].

Wie bereits festgehalten, sind die KG die bevorzugten Migrationspfade des C in der Leiterbahn. Davon ausgehend, dass der C im Vergleich langsam in die Körner diffundiert, liegt die Vermutung nahe, dass sich C vor einer Barriere auch in der Leiterbahn sammelt. Dass die Speicherung von sehr hohen C-Konzentrationen in KG nicht nur vorkommt, sondern auch lange stabil ist, wurde in mehreren experimentellen Studien mit Atomsondentomographie nachgewiesen [5, 100, 216, 226]. Isoflächen von bis zu 25 at.% wurden in diesen Messungen



gefunden [226]. In der bereits in Abschnitt 7.3 zitierten Veröffentlichung einer numerischen Arbeit zu diesem Thema wurde gezeigt, dass sich im Fall eines übersättigten  $\alpha$ -Fe erst ab einer C-Konzentration von etwa 19 at.% Zementitausscheidungen bilden [206]. Der C wird dabei in einer metastabilen Zwischenstruktur in der KG gespeichert, die, falls nicht durch zu hohe C-Konzentration oder zu geringe Temperatur daran gehindert, wieder in das thermodynamisch stabilere Ferrit zerfällt.

Nach diesen Überlegungen und der hohen Übereinstimmung der berechneten Werte mit KG-Konzentrationen, die in Atomsondenstudien gefunden wurden [216], ist anzunehmen, dass der C sich nicht nur in den KG bewegt, sondern auch bis zu einer sehr hohen Konzentration dort verbleibt. Auch im Fall einer Aufstauung vor einer geschlossenen Carbidfront oder anderen Hindernissen wird er bis zum Erreichen der Maximalkonzentration der Zwischenstruktur dort zu finden sein, und sich per Diffusion in die umliegenden Kornbereiche verteilen, bis es zur Phasenumwandlung kommt.

## 7.7. Modell der Tandemkörner

Kommt es nun zu einer Sättigung mit C in der Grenzfläche vor einem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn, wie in Abschnitt 7.3 beschrieben, schließt sich die Entstehung der in Abschnitt 5.6 beschriebenen, abnormal groß gewachsenen Strukturen an. Da diese immer im Verbund von Carbid-Wanderung und Ferrit-Wachstum entstehen, werden sie im Folgenden als Tandemkörner bezeichnet.

In der Ausgangssituation dieses Prozesses, vor dem Einschalten des Stromes, wird vom Gleichgewicht zwischen Korn, KG und Ausscheidungen ausgegangen. Nach dem Einschalten des Stromes findet die Migration, wie zuvor beschrieben, zunächst nur über die Korngrenzen statt. Die Diffusivität in den Körnern ist deutlich geringer als in den KG (siehe Abschnitt 2.4.1), die Emig-Geschwindigkeit daher ebenfalls. Für die zu Beginn auftretenden Effekte kann somit in guter Näherung ausschließlich das KG-Netzwerk betrachtet werden. Durch die beschriebenen Flussdivergenzen (Abschnitt 7.4) ist die C-Verteilung in diesem Netzwerk schnell inhomogen und weicht von den Gleichgewichtswerten in den KG ab. Die Rate, mit der sich diese Inhomogenitäten aufbauen, entspricht der Stärke der Flussdivergenz. Wie im vorherigen Abschnitt zusammengefasst, können die KG eine große Menge an C aufnehmen, auch wenn diese die Gleichgewichtsmenge in den KG übersteigt. Schließlich wird die maximale Konzentration von 19 at. % (siehe Abschnitt 7.3) erreicht.

Da Kornwachstum kinetisch günstiger ist als Keimbildung (Argumentation nach Abschnitt 7.6.1), wächst nun ein bereits vorhandenes Carbid epitaktisch in die übersättigten Bereiche der umliegenden Mikrostruktur. Da hierzu eine Umordnung der Fe-Atome notwendig ist, wird dieser Prozess nicht zwangsläufig spontan ablaufen, sondern eine gewisse Zeit benötigen. Die den Gleichgewichtswert überschreitende Menge C ist dabei abhängig von den zuvor beschrie-



gearbeitet wurde, bei dem es, anders als bei Al(Cu), nicht zur Ausscheidungsbildung durch Substitution von Atomen kommt, sind hier Leerstellen nicht entscheidend für den Mechanismus.

Die Ausbildung eines neuen Fe-Korns in diesem verarmten Bereich würde die Anzahl der KG erhöhen, daher wächst ein energetisch günstig orientiertes, zuvor an das  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn grenzendes Fe-Korn in die Struktur hinein (vergleiche Abschnitt 5.7.1). Da eine gekrümmte KG eine größere Fläche und damit eine höhere KG-Energie darstellt als eine gerade, folgt die sich verändernde KG nicht gleichmäßig der ursprünglichen Kontur. Es kommt zu einer Begradigung. Die thermodynamische Triebkraft, die Gleichgewichts-Überschusskonzentration nach dem Abtransport von C-Atomen durch die Reduktion der KG-Fläche wieder zu erreichen, führt ebenfalls zu diesem Verhalten. Ob dies während des Prozesses oder nach Ende des Experiments beim langsamen Abkühlen der Probe stattfindet, kann aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht geschlossen werden.

An dieser Stelle sei noch einmal hervorgehoben, dass die bei diesem Prozess neu entstehenden Ferritstrukturen, anders als die Skizze in Abbildung 7.13 suggeriert, nicht aus einem einzelnen Korn bestehen. Die in den Abbildungen 5.14 gezeigten EBSD-Messungen zeigen eine leichte Orientierungsvariation und damit mehrere individuelle abnormal große Ferrit-Körner innerhalb der neuen Strukturen. Der Ursprung der genannten Skizze, die Abbildung 5.12, zeigt im CBS-Kontrast ebenfalls mehrere Körner in der neuen Struktur. Eine EBSD-Messung wurde an diesem speziellen Korn allerdings nicht durchgeführt.

Es gibt folglich KG, die in gerader Linie von der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Fe Grenzfläche in Richtung des negativen Pols führen. Der direkte Migrationspfad vom sich auflösenden Carbid weg führt damit nicht ausschließlich senkrecht zum Feld bis zur Grenze des Tandemkorns, sondern es gibt auch direktere Möglichkeiten, entlang einer KG innerhalb der neuen Struktur der Divergenz des Feldes zu folgen. Dies kann den Abtransport des C und damit die Umwandlung in Ferritkörner beschleunigen.

Fällt der C-Zufluss unter ein Niveau, das eine Konzentration im Bereich der maximalen Löslichkeit des C in der KG vor dem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn erzeugt, bricht das Kornwachstum auf der dem Minuspol zugewandten Seite ab. Der Abtransport geht weiter, bis das  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn vollständig abgebaut und in Fe-Körner umgewandelt ist. Dieser Zeitpunkt wird erreicht, wenn der in der Leiterbahn enthaltene C zum Großteil entfernt ist. Der C-Fluss aus dem Kontaktpad in die Leiterbahn ist auf Grund von niedriger Temperatur und Stromdichte kleiner als der maximal mögliche Fluss durch den Übergang zwischen Kontakt und Leiterbahn bei den vorliegenden Prozessparametern (siehe Abbildung 7.5). Die Flussdivergenz auf der Längenskala der Leiterbahn verschwindet vollständig, auf der Skala der Mikrostruktur ist sie proportional zur einströmenden C-Flussdichte und wird somit deutlich kleiner. Die maximale Konzentration in den KG wird durch die verringerte Rate wenn überhaupt langsamer erreicht und kann

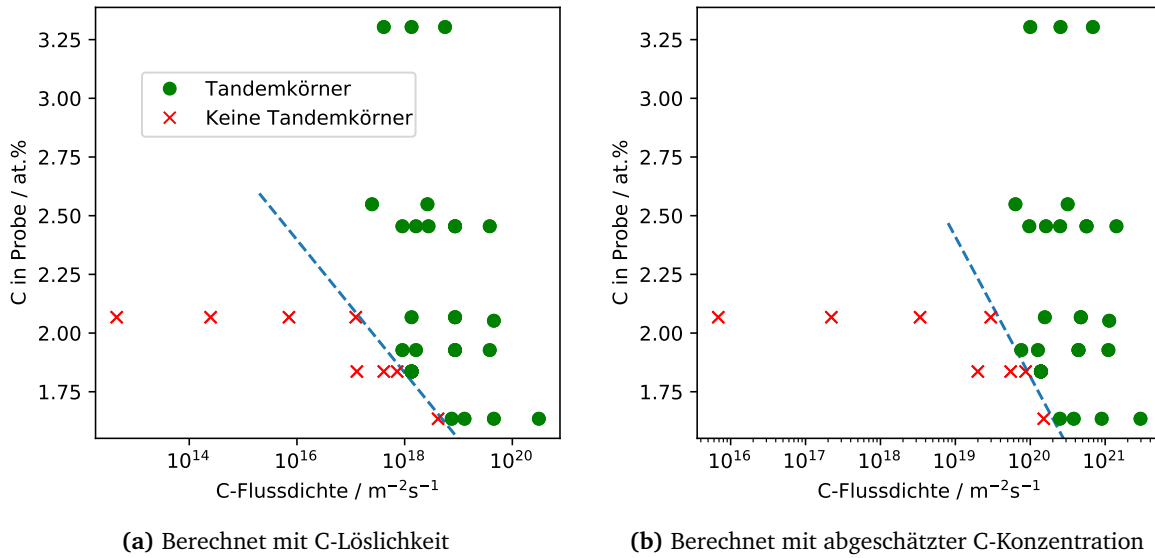
durch kleinere Veränderungen der Mikrostruktur ausgeglichen werden. Die Ausbildung von Tandemkörnern kommt zum Erliegen.

Ein Sonderfall des beschriebenen Verhaltens tritt ein, wenn die lokale C-Konzentration sehr hoch ist und es dadurch zur Bildung besonders vieler Tandemkörner kommt. Dies tritt in der Aufstauzone nahe dem Minuspol der Leiterbahn auf, wie auch in Proben mit sehr viel gelöstem C (vergleiche Abbildung 5.9c). Stoßen die entstandenen Körner in der zum Strom senkrechten Richtung aneinander, wachsen sie parallel zueinander weiter. Es entstehen dabei KG mit einem möglichst kleinen Winkel zum Feld und damit bildet sich eine laminare Struktur. Diese abnormal gewachsenen Körner weisen eine mittlere Größe senkrecht zur Feldrichtung von  $400 \pm 100 \text{ nm}$  auf (gemessen in der Aufstauzone der Probe 20a, vergleiche Abbildung 5.9c). Bei einem anfänglichen mittleren Korndurchmesser von etwa 40 nm entspricht das einer Reduktion der KG-Fläche und damit der Migrationspfade um eine Größenordnung. Dies führt zu einem so großen C-Überschuss, dass es anders als in den bisher diskutierten Fällen auch zur Nukleation von Carbiden kommt. Diese bilden eine geschlossene Front, die sich in Richtung des Pluspols der Leiterbahn bewegt. Eine solche Front wurde in mehreren Leiterbahnen beobachtet und stellt auch die Erklärung für den Peak im EDX-C Signal nahe dem Minuspol der Leiterbahn dar, welcher sich, wie im experimentellen Teil beschrieben wurde, bis zu seiner Auflösung in Richtung des Pluspols verschiebt.

Von einer quantitativen Auswertung der Entwicklungsgeschwindigkeit und Größe der Tandemkörnern wurde an dieser Stelle abgesehen. Zum einen, da nur sehr wenige Körner isoliert und langsam genug beobachtet werden konnten, um ihre Entwicklung quantitativ zu verfolgen, zum anderen, da sich aus dieser Auswertung kein Mehrwert für das Verständnis des Prozesses ergibt.

## 7.8. Schwellenwerte

Bei der Variation der Prozessparameter wurde beobachtet, dass es beim Unterschreiten gewisser elektrischer Stromdichten nicht zur Bildung von Tandemkörnern kommt. Ferner wurde gezeigt, dass dieser Grenzwert in den Stromdichten temperaturabhängig ist. Trägt man die C-Konzentration gegen die Flussdichten der Experimente auf und markiert, wie in Abbildung 7.14 geschehen, das Auftreten der Tandemkörner, so fällt auf, dass die minimale C-Stromdichte für eine Mikrostrukturveränderung mit steigender C-Konzentration abnimmt. Die in den Grafiken eingezeichneten Grenzlinien sind dabei als vorläufiges Ergebnis zu werten. Um eine solche Grenze sauber zu bestimmen, werden weitere Datenpunkte benötigt. Zwei verschiedene Berechnungen wurden hier vorgenommen: Einmal wurde die C-Löslichkeit im Ferrit als  $c_C$  angenommen und einmal die vollständige C-Konzentration, die wie in Kapitel 4.1 beschrieben abgeschätzt wurde. Damit sind die beiden Extremfälle der möglichen Teilchen-



**Abbildung 7.14.:** Auftragung der C-Konzentrationen in den durchgeführten Emig-Experimenten gegen die berechnete C-Flussdichte. Diese Berechnung erfolgte einmal mit der maximalen Löslichkeit als  $c_C$  und einmal mit der nach Kapitel 4.1 ermittelten C-Konzentration. Versuche, bei der es zu einer Tandemkornbildung kam, wurden mit einem grünen Punkt markiert. Solche, bei denen es zu keiner Veränderung der Mikrostruktur kam, mit einem roten x. Es zeigt sich ein von der C-Konzentration abhängiger Schwellenwert, unter dem es zu keiner Veränderung kommt. Dieser wird in beiden Fällen beobachtet, nur seine Steigung wird durch die anders berechnete Flussdichte beeinflusst.

stromdichten bedacht. Aus dem ersten Fall ergibt sich eine kritische Teilchenstromdichte  $J_{C,krit}$  von

$$J_{C,krit} = \exp\left(\frac{6,924 - c_C}{0,122}\right), \quad (7.7)$$

rechnet man mit der abgeschätzten C-Konzentration der Schicht erhält man einen Grenzwert von

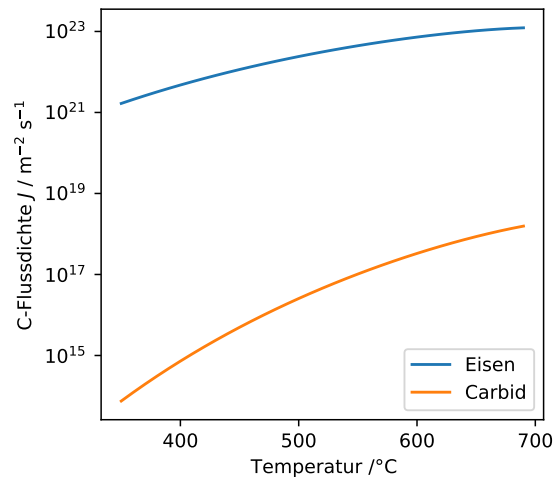
$$J_{C,krit} = \exp\left(\frac{13,729 - c_C}{0,259}\right), \quad (7.8)$$

die C-Konzentration  $c_C$  geht in Atomprozent ein.

Um dieses Verhalten zu verstehen, hilft es, sich die Flussdivergenzen vor bestehenden Carbid anzuzeigen. Sie lassen sich über die Differenz der C-Flussdichte  $\xi$  in einem gewissen Abstand vom Korn  $J_{in}$  und direkt vor dem Korn, also an der Position der Störung  $J_{out}$  als

$$\xi = J_{in} - J_{out} \quad (7.9)$$

**Abbildung 7.15.:** Unterschied in den temperaturabhängigen C-Flussdichten in  $\text{Fe}_3\text{C}$  und Ferrit, berechnet für eine exemplarische elektrische Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$ . Es zeigt sich eine Differenz von mehreren Größenordnungen, so dass ein Emig-induzierter C-Fluss durch Carbide als vernachlässigbar klein angesehen werden kann.



beschreiben. Die Flussdichte  $J_{out}$  wird dabei über die Gleichung 7.2 beschrieben,  $J_{in}$  kann zunächst als maximale Flussdichte in der Leiterbahn angenommen werden. Diese Rate  $\xi$  beschreibt die Flächenkonzentrationsänderung auf der KG mit der Zeit. Wird die Maximalkonzentration, die die KG ohne Phasenumwandlung aufnehmen kann, überschritten, setzt das Tandemkornwachstum wie beschrieben ein.

Ist bei unverändertem  $J_{out}$  die einfließende C-Stromdichte, und damit auch  $\xi$  kleiner, kann mehr C vor dem Erreichen der Maximalkonzentration und damit auch dem Einsetzen des Carbidwachstums an der Störstelle vorbei transportiert werden. Man erwartet, dass die Tandemkornbildung später einsetzt und auch geringer ausfällt, aber nicht vollständig ausbleibt. Wie im nächsten Abschnitt diskutiert, wurden jedoch Fälle beobachtet, in der auch nach sehr langer Zeit unterhalb des Schwellenwertes keine signifikante Veränderung beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre eine Migration durch das Carbidkorn, bei dem sich das Verhältnis in der Migrationsgeschwindigkeit zwischen KG und  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn stark mit den Prozessparametern ändert. Berechnet man die Emig-induzierten C-Flussdichten in Carbid und Ferrit im Vergleich aus den in Abschnitt 2.6 zusammengestellten Materialparametern und der über Gleichung 2.17 abgeschätzten effektiven Ladung, so erhält man das in Abbildung 7.15 gezeigte temperaturabhängige Verhältnis für eine exemplarische Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$ . Der durch das Carbid migrierende Anteil ist dabei um Größenordnungen kleiner als die Flussdichte im Ferrit. Da letztere als kleiner als die Flussdichte in der KG anzunehmen ist, kann der Fluss durch das Carbid vernachlässigt werden und nicht der Grund für den Schwellenwert  $J_{C,krit}$  sein.

Zieht man die in Abschnitt 7.6 diskutierte Beobachtung des einer Barriere vorgelagerten C in Betracht, so kann man annehmen, dass hier ein vergleichbares Phänomen auftritt. Vor dem Carbid beginnt sich der C durch die Flussdivergenz in der KG anzureichern. Dies führt zu ei-

nem Konzentrationsgradienten, der den nachfolgenden C bei einer Pfadkreuzung, also einem Tripelpunkt, eher um das Carbid herum migrieren lässt. Die durch den Gradienten ausgeübte Triebkraft kann dabei klein gegen die durch die Emig ausgeübte sein. Sie muss nur für eine leichte Richtungsänderung ausreichen. Ist die C-Flussdichte groß genug, kann dieser neue Konzentrationsgradient überwunden werden, bis schließlich die maximale Konzentration in der KG vor dem Carbid erreicht wird und die Tandemkornbildung einsetzt.

Erhöht man die initiale C-Konzentration, ist die Ausgangsdichte und die -größe der Carbide höher. Dadurch werden nicht nur die Flussdivergenzen und damit die Anlagerungsraten vor den Carbiden höher; die Bereiche des KG-Netzwerkes ohne Hindernisse werden auch kleiner. Eine Migration um den größer werdenden Bereich höherer C-Konzentration, welcher sich vor den Carbiden aufbaut, wird also schwieriger, womit die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sich ein migrierendes C-Atom gegen den Konzentrationsgradienten vor dem Carbid anlagert.

Dieser Hypothese nach bildet sich unterhalb des Schwellenwertes ein Bereich erhöhter C-Konzentration vor den Carbiden, der aber nicht die Maximalkonzentration in den KG erreicht. Der entstehende Gradient ist aber stark genug, die C-Atome um diesen Bereich herum zu lenken. Wird der Schwellenwert überschritten, ist die auf das C-Atom wirkende Kraft in Richtung des Minuspols groß genug, damit es den Gradienten überwindet. Die Maximalkonzentration wird erreicht und die Migration des Carbides setzt ein.

Die Existenz eines solchen Schwellenwertes kann auch den Grund darstellen, warum dieser Prozess noch nicht in dieser Form in der Literatur beschrieben wurde. Voraussetzung dafür wäre, dass es ebenfalls eine als Puffer fungierende Grenzschicht in anderen Systemen gibt. Wie in Abschnitt 2.5.4 diskutiert, wurde von Theiss et al. [151] zwar bereits einmal die Bewegung einer Ausscheidung im Emig-Versuch beschrieben, das Wachstum lang gestreckter, abnormaler Körner wurde aber nicht beobachtet. Berechnet man zur exemplarischen Einordnung die Teilchenflussdichte mit den dort angegebenen Versuchsparametern für das Al(Cu)-System, so kommt man auf einen Maximalwert im Bereich von  $J \approx 3 \times 10^{14} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , der bei der dort verwendeten Konzentration gelöster Cu-Atomen von 0.011 at.% deutlich unter dem hier ermittelten Schwellenwert liegt<sup>3</sup>. Um bei ansonsten gleichen Parametern in den Bereich zu kommen, in dem in dieser Arbeit die beschriebenen Veränderungen beobachtet wurden, hätte eine rund 170-fach höhere elektrische Stromdichte verwendet werden müssen<sup>4</sup>.

---

<sup>3</sup> Zur Abschätzung wurde die Diffusionskonstante für Cu in Al nach Du et al. [227], die effektive Ladung nach Ho und Kwok [39], die elektrische Leitfähigkeit nach [228] und die Gitterkonstante nach [229] verwendet.

<sup>4</sup> Bei dieser Abschätzung wurde mit Temperatur von 400 °C gerechnet, wie in der Quelle angegeben. Joulesche Wärme wurde vernachlässigt.

### 7.8.1. Charakteristische Zeit

Bei Proben unterhalb des postulierten Schwellenwertes stellt sich die berechtigte Frage, ob es bei einer längeren Durchführung des Experiments nicht doch zu einer Veränderung der Mikrostruktur gekommen wäre. Um dies zu beantworten, ziehen wir die Analogie zwischen den beobachteten Veränderungen und den bereits existierenden Emig-Modellen zur Poren- und Hügelbildung. In beiden Fällen wird die Veränderung durch die Flussdivergenz der bewegten Spezies erzeugt, hier durch den C, in integrierten Schaltkreisen durch das Matrixmetall. Hier endet diese Analogie allerdings schon, da in der klassischen Emig ein Rückfluss durch Spannungen postuliert wurde, der zu einem temporären Gleichgewichtszustand führt. Dieser verlangsamt das Leiterbahnversagen. Von einem solchen Rückfluss wird beim C-Transport in dieser Arbeit nicht ausgegangen. Die Abhängigkeiten von der Zeit sollte aber in beiden Problemen in erster Näherung übertragbar sein.

Hierzu wird eine charakteristische Zeit  $\tau$  verwendet, in der ein gewisses, wie auch immer geartetes Maß an Veränderungen stattgefunden hat. Die Abhängigkeit dieser Zeit von den Einflussparametern wurde von verschiedenen Autoren analytisch untersucht [124, 197, 230]. Dabei wurde immer eine Abhängigkeit der Form

$$\tau \propto j^{-2} \quad (7.10)$$

festgestellt. Eine Veränderung der Stromdichte um den Faktor  $f$  führt damit zu einer Veränderung in der charakteristischen Zeit um den Faktor  $f^2$  bei ansonsten gleichen Prozessparametern.

Eine gute Probe, um einen Zusammenhang zwischen  $\tau$  und dem Schwellenwert zu suchen, ist die Probe 24. Hier wurde bei einer Substrattemperatur von 550 °C auf der Leiterbahn c bei einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> nach 15 min eine deutliche Veränderung beobachtet<sup>5</sup>. Die Leiterbahnen e, d und f zeigten bei Stromdichten von 1, 2, und 2,5 MA/cm<sup>2</sup> auch nach deutlich längeren Zeiten keine Anzeichen von Tandemkornbildung bei ansonsten gleichen Messparametern.

In Tabelle 7.2 wurden die nach dem vorgestellten Zusammenhang berechneten charakteristischen Zeiten  $\tau$  mit den realen Messzeiten verglichen. Wäre die Bildung der Tandemkörner ausschließlich eine Frage der Zeit und nicht von anderen Schwellenwerten abhängig, müssten beim Erreichen dieser charakteristischen Zeit Veränderungen im selben Ausmaße beobachtet werden wie in der Vergleichsprobe 24c. Wie in der Tabelle zu sehen ist, wurde die theoretisch benötigte Zeit  $\tau$  bei der Leiterbahn 24e zwar unterschritten, bei den Leiterbahnen 24d und

<sup>5</sup> Die Veränderungen begannen mit hoher Wahrscheinlichkeit früher, die erste REM-Aufnahme wurde allerdings nach 15 min angefertigt, eine Annahme von 15 min als Zeit bis zum Auftreten von sichtbaren Mikrostrukturveränderungen stellt also eine obere Grenze dar.



**Tabelle 7.2.:** Abgleich der Bestromungszeiten von Proben ohne sichtbaren Effekt mit der charakteristischen Zeit, bestimmt nach Probe 24c. Bei Probe 24e wäre es möglich, dass die Leiterbahn nicht lange genug unter Strom gesetzt wurde, bei den Leiterbahnen d und f ist dies aber sicher auszuschließen. Es handelt sich bei nicht auftretender Veränderung also nicht um eine Folge der zu kurzen Messzeit.

Probe	Leiterbahn	$T_{\text{Substrat}} / ^\circ\text{C}$	$j / \text{MA}/\text{cm}^2$	$t_{\text{exp}} / \text{min}$	$\tau / \text{min}$
24	c	550	3	15	
24	e	550	1	45	135,00
24	d	550	2	90	33,75
24	f	550	2,5	75	21,60

24f aber deutlich überschritten. Ein Ausbleiben der Tandemkörner kann also nicht allein auf einen zu frühen Abbruch des Experimentes zurückzuführen sein. Der Schwellenwert ist somit ein reales Phänomen und kein Messartefakt.

## 7.9. Abschätzung der theoretischen Verarmungszeit und bewegten C-Menge

In Proben, in denen die Bildung von Tandemkörnern beobachtet wurde, kommt das Wachstum nach einiger Zeit zum Erliegen (vergleiche Abbildung 5.13). Alle Carbide in der Leiterbahn lösen sich auf. Die naheliegende Erklärung ist, dass so viel C aus der Leiterbahn entfernt wurde, dass die Konzentration aus dem Zweiphasengebiet unter die Phasengrenze in das reine Ferrit fällt. Eine Interpretation, die sich mit den Beobachtungen in den zeitabhängigen EDX-Messungen deckt (vergleiche Abschnitt 5.5.1). Wird diese Konzentration unterschritten, kann es nicht mehr zu einer Übersättigung kommen, die Neubildung der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körner und folglich der ganze Prozess kommt zum Erliegen. Wie lange es dauern müsste, bis die entsprechende Menge C aus der Leiterbahn bewegt wurde, lässt sich über eine Rechnung abschätzen.

Zeigen die Ergebnisse einer solche Rechnung eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen, kann mit ihnen der postulierte Schwellenwert auf seine Plausibilität getestet werden. Dafür werden jene Proben betrachtet, auf denen Experimente mit Teilchenstromdichten kleiner als  $J_{C,krit}$  durchgeführt wurden, bei denen eine Veränderung der Mikrostruktur also ausblieb. Anschließend wurde in einigen Fällen die Messung mit solchen Parametern fortgesetzt, bei denen in anderen Leiterbahnen deutliche Veränderungen beobachtet werden konnten. In besagten Proben blieben diese allerdings aus (siehe Abschnitt 5.6.2).

Zeigt die Rechnung, dass die C-Konzentration durch einen unter dem Schwellenwert liegenden C-Fluss auf oder unter das Löslichkeitslimit bei der vorliegenden Temperatur reduziert

wurde, würde dies erklären, warum bei einer anschließenden Erhöhung der Stromdichte keine Tandemkörner gefunden wurden.

### 7.9.1. Prämissen und Vorgehen

Um die Ergebnisse mit theoretischen Überlegungen zur C-Emig zu vergleichen, wurde die Gleichung 2.11 verwendet. Um sinnvolle Berechnungen durchführen zu können, wurde eine Reihe von Prämissen aufgestellt:

1. Die Leiterbahn wird als Kontinuum angenommen, KG werden ignoriert. Dies stellt nach den diskutierten experimentellen Ergebnissen einen systematischen Fehler dar, da die KG der bevorzugte Migrationspfad des C sind und sich die Materialparameter zwischen Korn und KG deutlich unterscheiden können. Da aber nur wenige Parameter für die KG eindeutig in der Literatur bestimmt sind, wird zunächst mit den Bulkwerten (siehe Abschnitt 2.6.1) gerechnet.  
Zusätzlich stellen die sich ausbildenden Aufstauzonen einen Flaschenhals in der Migration dar. Sind sie einmal ausgebildet, bilden sie einen starken Gradienten in der Korngrenzdicke. Um sie zu durchqueren, wird ein großer Teil des C durch die Körner migrieren, was zur beobachteten vermehrten Bildung von Carbiden führt. Betrachtet man die vollständige Leiterbahn, ist die Diffusionsgeschwindigkeit des C im Fe an dieser Stelle die langsamste und damit Geschwindigkeitsbestimmende und stellt somit zumindest auf lange Zeit eine gute Näherung dar, um zu berechnen, wann der gesamte C aus der Leiterbahn entfernt wurde.
2. Da  $Z^*$  nicht für jede C-Konzentration in der Literatur gut bestimmt ist, wurde der Wert durch eine temperaturabhängige angepasste Boltzmann-Funktion an die Daten von Nakajima [141] abgeschätzt.
3. Als C-Konzentration wird in der Flussgleichung die maximale Löslichkeit bei der vorherrschenden Temperatur im Ferrit gesetzt, der weitere C wird als in  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körnern gebunden angenommen und geht als Reservoir in die Rechnung ein.
4. Die Carbide haben keinen Einfluss auf die Joulesche Wärme, da sie im Vergleich zur Leiterbahn bis zur Ausbildung einer geschlossenen Front in der Aufstauzone klein sind. Als Leiterbahntemperatur werden die aus den FE-Simulationen gewonnenen, ortsabhängigen Ergebnisse gesetzt (siehe Abschnitt 5.3).
5. Durch die elastische Gitterverzerrung (siehe Abschnitt 4.5) verändert sich die Volumenkonzentration des C nicht.

Die letzte Annahme erlaubt die Umrechnung der C-Konzentration  $c_C$  in at.% über die Gleichung

$$c_{vol} = \frac{2}{a^3(1 - c_C)} c_C \quad (7.11)$$

in eine Volumenkonzentration  $c_{vol}$  über die Anzahl von zwei Fe-Atomen pro Einheitszelle und deren Gitterkonstante  $a$ .

Mit der so erhaltenen Volumenkonzentration enthält die Leiterbahn mit ihrem Volumen  $V$  eine Anzahl von

$$n = c_{vol}V \quad (7.12)$$

C-Atomen.

Die C-Flussdichte berechnet sich mit den genannten Prämissen mit allen Abhängigkeiten über die Gleichung

$$J_C(T, c_{vol}) = \frac{2c_{vol}(T)D(T, c_{vol}(T))}{a^3(1 - c_{vol}(T))k_B T} e\rho(T, c_C(T)) jZ^*(T) \quad (7.13)$$

aus den in Abschnitt 2.5, Gleichung 2.11 definierten Größen. Dabei erlaubt die Prämisse 3, die eingesetzte Konzentration konstant auf der C-Löslichkeit  $c_{C,max}(T)$  zu halten.

Da der gelöste C nur einen verschwindend geringe Erhöhung im spezifischen elektrischen Widerstands ausmacht (siehe auch Abschnitt 5.4.3), ändert sich mit der Prämisse 4 auch die Temperatur bei konstanter Position auf der Leiterbahn nicht. Damit bleibt der Fluss durch eine fixe Position der Leiterbahn solange konstant über die Zeit, bis der C-Gehalt die maximale Löslichkeit unterschreitet oder sich eine geschlossene  $Fe_3C$ -Front ausbildet, also die Konzentration 25 at. % erreicht. Da die Leiterbahn als Ganzes berechnet wird, bleibt dieser Fall in der Rechnung allerdings unberücksichtigt.

Für die Leiterbahn wird eine Flussdichte hinein  $J_{in}$  und eine Flussdichte heraus  $J_{out}$  berechnet. Da der Fluss in die Leiterbahn nach einer kurzen Zeit, dem Satz von Gauß entsprechend, dem C-Fluss im Kontaktpad in größerer Entfernung vom Übergang Leiterbahn-Kontakt entspricht, werden für  $J_{in}$  entsprechend die Geometrieparameter des Kontaktpads verwendet. Die Änderung der Teilchenzahl  $\Delta n$  ergibt sich dann über den Zusammenhang

$$\Delta n = (J_{out}A_{Leiterbahn} - J_{in}A_{Kontakt}) dt \quad (7.14)$$

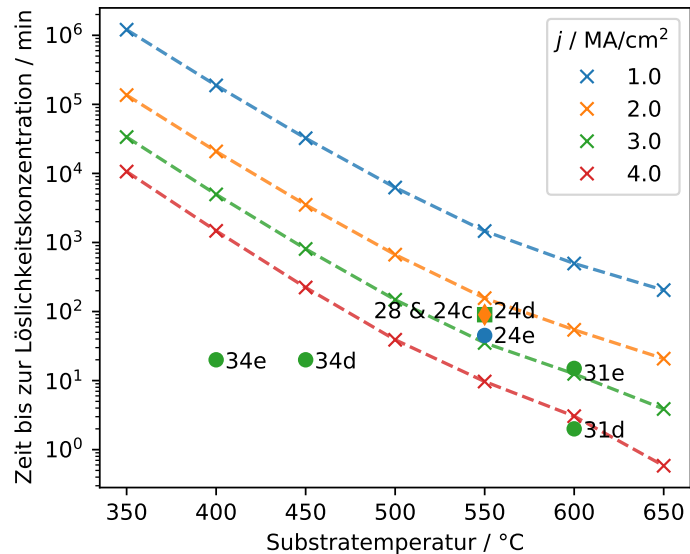
aus diesen Flussdichten, der Querschnittsfläche  $A$  der gewählten Position und einem Zeitintervall  $dt$ . Die Zeit bis zum Erreichen der maximalen im Ferrit löslichen C-Menge  $n_L$  bei einer Startmenge von  $n_S$  ist damit

$$dt = \frac{n_S - n_L}{J_{out}A_{Leiterbahn} - J_{in}A_{Kontakt}}. \quad (7.15)$$

**Tabelle 7.3.:** Proben- und Messparameter der Probe 24, die die Grundlage für die in Abbildung 7.16 durchgeführten Rechnungen bilden.

Startkonzentration	1,84	at. %	Kontakt-Temperatur	550,15	°C
Substrattemperatur	550	°C	Kontakt-Löslichkeit	0,011	at. %
Schichtdicke	128,7	nm	Leiterbahn-Temperatur	577,46	°C
			Leiterbahn Löslichkeit	0,017	at. %

**Abbildung 7.16.:** Mit den Parametern der Probe 24 berechnete Zeiten, die es dauern würde, die Leiterbahn auf das Löslichkeitslimit im Ferrit bei der vorliegenden Temperatur zu reduzieren. Mit eingezeichnet sind Proben, bei denen entweder eine Stagnation in der Bildung von Tandemkörnern beobachtet wurde, oder die zunächst bei Parametern unter dem Schwellenwert gehalten wurden (markierte Position) und danach mit Strömen und Temperaturen über diesem behandelt wurden, ohne dass es zur Bildung von Tandemkörnern kam.



### 7.9.2. Ergebnisse der Abschätzung

Um zunächst einen Eindruck von der Zeit zu erlangen, die es braucht, um den Kohlenstoff in der Leiterbahn bis zur Löslichkeit im Ferrit zu verarmen, wurden diese mit den Parametern der Probe 24 (siehe Tabelle 7.3) durchgerechnet. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 7.16 aufgetragen.

Gerade bei niedrigen Temperaturen und/oder Stromdichten ergeben sich aus der Rechnung Zeiten von mehreren Jahren. Diese verringern sich nahezu exponentiell mit steigender Substrattemperatur. Bei hohen Temperaturen und/oder Stromdichten ist die Leiterbahn bereits in wenigen Minuten verarmt.

In der Grafik mit aufgetragen sind einige exemplarische Experimente. Bei diesen korrespondiert die Farbe der Markierungen mit der im Experiment verwendeten Stromdichte, die aufgetragenen Zeiten mit der aufsummierten Dauer aller Experimente auf ebendieser Stromdichte. Diese Proben werden im Folgenden einzeln diskutiert:

**Probe 28** (grünes Quadrat in Abbildung 7.16) erreicht rechnerisch bei einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  und einer Substrattemperatur von  $550^\circ\text{C}$  die maximale C-Löslichkeit im Ferrit nach 35 min. Auf dieser Probe wurden die verschiedenen Leiterbahnen für unterschiedliche Zeiten denselben Messparametern ausgesetzt. Eine Stagnation der Mikrostrukturveränderungen wird, erkennbar an der Stagnation der Aufstauzone, zwischen den Aufnahmen nach 30 und 60 min erreicht und liegt dabei vermutlich deutlich näher am ersten Wert (vergleiche Abbildung 5.13). In den EDX-Messungen (siehe 5.7) sind C-Anhäufungen vor der Aufstauzone in der Messung nach 30 min erkennbar. Sollten diese in der nächsten Leiterbahn aufgetreten sein, sind sie in der Messung nach 60 min bereits abgebaut. Dort ist die C-Konzentration im Großteil der Leiterbahn gleichmäßig unter dem Niveau der Kontrollpads. Diese Beobachtungen zeigen damit eine gute Übereinstimmung mit der Rechnung.

**Leiterbahnen 31d und 31e** wurden bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  in Zeitschritten von 2 min (Leiterbahn d) und 15 min (Leiterbahn e) ausgesetzt. Die Stagnation tritt nach 6 min und vor 15 min ein. Die Rechnung ergibt eine Dauer von 17 min, was relativ nah am beobachteten Wert liegt. Nach Gleichung 7.14 wurden nach 15 min 87 % des ursprünglich in der Leiterbahn enthaltenen C entfernt, der Rest könnte in den KG gelöst sein, dort keine hinreichend große Übersättigung und damit kein Tandemkorn-Wachstum mehr auslösen.

**Leiterbahn 24c** wurde mit denselben Parametern behandelt wie die Probe 28. Eine Stagnation der Aufstauzone wurde allerdings erst zwischen 90 und 105 min beobachtet, während das Carbidwachstum und damit die Ausbreitung der Tandemkörner in der Mitte der Leiterbahn bereits nach 60 min stoppt, wie in EBSD und CBS-Bildern zu erkennen ist (vergleiche 5.10 und 5.11). Die Berechnung gibt im Kontrast dazu ein Erreichen der Löslichkeitsgrenze nach 34 min an, eine Zeit, die deutlich überschritten wird. Allerdings wurden auf dieser Leiterbahn intensive EBSD-Messungen durchgeführt, was, wie in Abschnitt 7.1 bereits diskutiert, zu einer zusätzlichen C-Deposition auf der Leiterbahn führt. Damit gibt es eine zusätzliche Quelle innerhalb der Probe, die die Verarmung hinauszögert und den Prozess damit verlängern kann, wenn der C von der OF in die Schicht diffundiert.

**Leiterbahnen 24e und d** wurden bei  $550^\circ\text{C}$  Stromdichten von 1 und  $2 \text{ MA/cm}^2$  ausgesetzt, ohne dass eine Veränderung der Mikrostruktur beobachtet wurde. Probe 24e wurde dort für 45 min gehalten, der Rechnung nach führte das zu einem Abtransport von 3 % des ursprünglich enthaltenen C. Bei Probe 24d wurde das Experiment für 90 min durchgeführt, was einer entfernten Menge von 57 % des C entsprechen sollte. Zumindest bei 24e sollte bei einer an-

schließenden Erhöhung der elektrischen Stromdichte auf  $3 \text{ MA/cm}^2$  noch Tandemkornbildung beobachtet werden können. Dies war aber im Experiment nicht der Fall.

**Leiterbahn 34d** wurde zunächst für 20 min bei  $450^\circ\text{C}$  auf  $3 \text{ MA/cm}^2$  gehalten. Dabei wurde keine Tandemkornbildung beobachtet. Nach dieser Zeit migrierten der Rechnung nach 2,2 % der ursprünglichen C-Menge aus der Leiterbahn. Im nächsten Schritt wurde die Substrattemperatur auf  $600^\circ\text{C}$  erhöht und die Probe dort auf derselben Stromdichte für 75,91 min gehalten. Es wurden dabei sehr wenig Tandemkörner am Minuspol, dafür aber starke Fe-Emig beobachtet. Bei der geringen entfernten Menge C wäre hier ein größerer Effekt zu erwarten gewesen.

**Leiterbahn 34e** zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Leiterbahn 34d. Sie wurde zunächst für 20 min bei  $400^\circ\text{C}$  auf  $3 \text{ MA/cm}^2$  gehalten. Nach dieser Zeit zeigte sich keine Veränderung der Mikrostruktur. Das entspräche einer entfernten C-Menge von 0,4 %, eine Verarmung auf die Löslichkeit wäre nach etwa 3,8 Tagen zu erwarten. Nach einer Erhöhung der Substrattemperatur auf  $600^\circ\text{C}$  und 38,8 min auf der gleichen Stromdichte wie zuvor ist ausschließlich Fe-Emig festzustellen. Das Ausbleiben der Tandemkornbildung kann mit den gewählten Prämissen nicht auf eine hinreichende Verarmung des C zurückzuführen sein.

### 7.9.3. Schlussfolgerungen aus dem Vergleich der Abschätzung mit den experimentellen Beobachtungen

Bei Prozessparametern oberhalb des Schwellenwertes wird eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten festgestellt, Abweichungen sind dabei erklärbar. Proben, die zunächst unterhalb des Schwellenwertes bestromt werden, zeigen bei einer anschließenden Erhöhung von Temperatur oder Stromdichte keine Tandemkörner, obwohl der Rechnung nach noch nicht der gesamte C aus der Leiterbahn entfernt wurde. Bei höheren Temperaturen wird stattdessen vermehrte Fe-Emig beobachtet.

Diese Beobachtungen führen zu zwei Erklärungshypothesen, die im Folgenden diskutiert werden. Diese stellen rein qualitative Modellüberlegungen dar und sind dabei nicht mit den durchgeführten Experimenten belegbar, geben aber eine Grundlage für weitere Diskussionen und künftige Forschungen.

#### 7.9.3.1. Geschwindigkeit der Migration

Wie schon in Prämisse 1 der Rechnung auf Seite 132 beschrieben, könnte die Geschwindigkeit der Migration auf Grund von Abweichungen der Materialparameter in den KG deutlich höher ausfallen. Der Vergleich der experimentellen Beobachtungen mit den berechneten Werten legt

aber zusätzlich zu diesem systematischen Fehler eine Fallunterscheidung nahe.

Im ersten Fall kommt es zur Bildung von Tandemkörnern und eine Aufstauzone formt sich. In dieser entsteht am negativen Pol der Leiterbahn eine geschlossene Front großer Körner und damit ein starker Gradient in der KG-Dichte. Dieser stellt einen Flaschenhals für den C-Transport dar. Die Anzahl schneller Migrationspfade ist nicht mehr groß genug, um den gesamten C-Strom aufzunehmen. Der C-Transport findet nun vermehrt durch die Körner statt. Diese deutlich langsamere Migration bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit der Leiterbahnverarmung. Dadurch liegen die Materialparameter näher an den tabellierten Bulkwerten. In diesem Fall wird eine Rechnung mit diesen Werten akkuratere Ergebnisse liefern, wie es zum Beispiel bei Probe 28 der Fall war.

Im Fall zwei ist der Gradient im C-Fluss am Ende der Leiterbahn nicht groß genug, um eine hinreichend große Übersättigung zu verursachen. Die Bildung einer geschlossenen Front großer Körner bleibt aus. Die deutlich schnellere Migration in den KG dominiert weiterhin. Die Materialparameter für die KG, die benötigt würden, um eine Berechnung für diesen Fall durchzuführen, sind in der Literatur nicht vollständig verfügbar. Eine grobe Abschätzung unter Vernachlässigung von wahrscheinlichen Kreuzeffekten kann aber aus dem Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten Werten getroffen werden. Dafür geeignet sind Proben, bei denen es nach einem ursprünglichen Experiment mit Parametern unterhalb des Schwellenwertes nach einer anschließenden Erhöhung der C-Flussdichte zu keiner Mikrostrukturveränderung kam. Verglichen wird die Zeit in diesem initialen Experiment, in dem die C-Konzentration offenbar unter ein kritisches Niveau fiel, mit der berechneten Verarmungszeit. Der Faktor zwischen diesen Werten liefert eine ungefähre Abschätzung, um wie viel schneller die Migration in den KG sein muss als in den Körnern. Der größte Wert ist hierbei der aussagekräftigste, da die Möglichkeit, dass das Experiment bei bereits unterschrittener kritischer C-Konzentration fortgeführt wurde, nicht ausgeschlossen werden kann. Den Extremwert liefert die Probe 34e mit einem Faktor von 280 zwischen beobachteten und experimentellem Wert.

Damit wird über Gleichung 2.15 eine Abschätzung der effektiven Ladung des C in der KG  $Z_{KG}^*$  möglich. Umgestellt lautet diese

$$Z_{KG}^* = \frac{J_{KG}}{J_K} \frac{c_{vol}}{c_{KG}} \frac{d}{\delta} \frac{D_K}{D_{KG}} Z_K^*. \quad (7.16)$$

In der Literatur findet sich eine als bis zu Faktor 4 höher angenommene Diffusivität in der KG als im Korn für das Fe(C)-System [112]. Die C-Konzentration in der KG  $c_{KG}$  wird wie in Abschnitt 4.2 berechnet mit 1,5 at.% abgeschätzt. Der Anteil des C an diesem Wert, der im Korn gelöst ist, wird für diese Abschätzung vernachlässigt. Die C-Konzentration im Korn  $c_{vol}$  wird mit der Löslichkeit bei der vorliegenden Leiterbahntemperatur des Experimentes auf

0,002 at.% abgeschätzt. Die effektive KG-Breite  $\delta$  wird auf 1 nm gesetzt, die mittlere Korngröße  $d$  auf 69 nm, was der an dieser Probe gemessenen entspricht. So ergibt sich über

$$Z_{KG}^* = 280 \frac{0,002}{1,5} \frac{69}{1} \frac{1}{4} Z_K^* \quad (7.17)$$

$$\approx 6,5 \cdot Z_K^* \quad (7.18)$$

eine etwa 6,5-fach höhere effektive Ladung des C in den KG als im Korn.

Dass die effektive Ladung in der KG höher ausfällt als im Korn, wurde am Beispiel von dünnen Cu-Schichten auch schon von Hu et al. gezeigt [231]. Auch die hier ermittelte Größenordnung dieses Faktors entspricht der, die ein Vergleich zwischen den Werten von Hu und den Bulk-Werten des Cu zeigt [39, 231].

### 7.9.3.2. Verfügbarkeit des Kohlenstoffs

Um die folgenden Überlegungen nachvollziehbarer zu machen, sei hier noch einmal die Entstehung der Tandemkörner kurz zusammengefasst: Der C elektromigriert über die schnellen Migrationspfade, die KG, durch die Leiterbahn. Auf Grund der durch die Temperatur induzierten Flussdivergenz am Übergang der Leiterbahn zum Kontaktpad staut er sich hier auf. Es kommt zu ersten Neubildungen von  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körnern sowie zu einem Rückstau innerhalb der KG. Auf der Skala der Mikrostruktur muss der Fluss bereits vorhandene Carbide auf Pfaden mit großen Winkeln zum elektrischen Feld umrunden. Dies führt zu einer weiteren Flussdivergenz. An diesen Positionen übersättigen die KG mit C, da dieser schneller an- als abtransportiert wird. Wird die maximale Löslichkeit in den KG erreicht, wachsen die Carbide in diesen Bereich der Übersättigung hinein, das Wachstum der Tandemkörner beginnt.

Reduziert man nun Stromdichte oder Temperatur, ist die Triebkraft nicht mehr groß genug, um den C entgegen des Konzentrationsgradienten bis an die Carbide zu treiben. Damit wird die maximale Konzentration an C vor den bestehenden Carbiden nicht mehr erreicht und es kommt nicht zur Bildung von Tandemkörnern.

Nun liegt nicht der gesamte C frei beweglich in den KG vor, ein großer Anteil ist in den  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Körnern gebunden, ein kleinerer in den Ferrit-Körnern gelöst. Die Energiebarriere, die überwunden werden muss, um diese C-Atome aus diesen Körnern zu lösen, ist höher als die Energie, die benötigt wird, den in den KG gelösten C zu bewegen. Zusätzlich muss der C zunächst aus den Körnern in die KG diffundieren. Damit ist ein Teil des C nicht sofort verfügbar, sondern setzt sich erst verzögert in den KG in Bewegung. Der Nachschub aus den Ferritkörnern folgt den Fick'schen Gesetzen und fällt mit der Zeit durch den längeren Diffusionspfad aus den Körnern heraus hyperbolisch ab. Der C aus den Carbidkörnern muss erst durch eine Phasenumwandlung aus der Matrix gelöst werden. Diese geht mit einer Umordnung der



Fe-Atome einher, was eine kinetische Hinderung darstellen kann. Die C-Konzentration in den KG folgt dieser verzögerten Verfügbarkeit. Ist dann bereits ein Aufstau an der designierten Position vorhanden, sind die Migrationspfade bereits reduziert, womit der gesamte C zur Tandemkornbildung beitragen kann. Kam es aber nicht zum Aufstau, da die Flussdivergenz und damit die Rate der Konzentrationsänderung am Anfang zu gering war, wird der langsamer nachfolgende C auch keinen Aufstau verursachen. Die einströmende Flussdichte ist nun zu gering. Somit wird es nicht zur Ausbildung von Tandemkörnern kommen, wenn nicht bereits zu Beginn des Experiments eine hinreichend große C-Flussdichte mit großer Flussdivergenz am Ende auftrat. Auch eine Erhöhung der Prozessparameter über den Schwellenwert löst nicht mehr schnell genug eine hinreichend große Menge C aus den Körnern, um den benötigten Aufstau zu verursachen.

#### 7.9.4. Fazit

Es wurden vier Proben diskutiert, bei denen der C-Fluss nach einem vorherigen Experiment mit Parametern unterhalb des Schwellenwertes erhöht wurde, ohne dass Veränderungen in der Mikrostruktur beobachtet wurden. In Tabelle 7.4 wurden die berechneten entfernten C-Mengen im ersten Experiment mit den, den Erkenntnissen des Kapitels 4 folgend, ermittelten Startkonzentrationen des C für diese Proben verglichen. Es fällt auf, dass der Berechnung nach bei keiner dieser Proben im initialen Experiment unterhalb des Schwellenwertes der gesamte C aus der Leiterbahn entfernt wurde. Dennoch konnte bei Parametern, bei denen bei vergleichbaren Leiterbahnen eine Tandemkornbildung beobachtet wurde, im Anschluss keine Mikrostrukturveränderung erzeugt werden. Dafür gibt es fünf Erklärungsansätze, die wahrscheinlich in Kombination auftreten können:

1. Nicht der gesamte C ist sofort verfügbar, der später aus den Körnern gelöste C folgt in geringerer Flussdichte, die nicht mehr hoch genug ist, um eine hinreichende Übersättigung und damit Tandemkörner zu verursachen.
2. Die Migrationsgeschwindigkeit in den KG ist deutlich höher als angenommen, was bereits in Prämisse 1 als möglicher systematischer Fehler bedacht wurde. Damit wäre die

**Tabelle 7.4.:** Nach der Abschätzung im vorherigen Abschnitt berechneter entfernter Anteil C aus den Leiterbahnen, bei denen nach einer Messung unterhalb des Schwellenwertes die Prozessparameter erhöht wurden.

Probe	Start-C at.%	Entfernter C	
		% Start-C	at.%
34e	2,07	0,40	0,008
34d	2,07	2,20	0,045
24e	1,84	3	0,055
24d	1,84	57	1,049

entfernte C-Menge ebenfalls deutlich höher und eine hinreichende Verarmung könnte früher eintreten.

3. Es liegt deutlich mehr C in den KG vor, als die Löslichkeit im Ferrit es erlauben würde, wie es auch die Ergebnisse des Kapitels 4 zeigen. Dies vergrößert ebenfalls den Teilchenstrom und stellt damit eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Tandemkornbildung bei einer späteren Erhöhung der elektrischen Stromdichte dar. Im Fall einer durch Tandemkornbildung entstandenen geschlossenen Carbidfront stimmen die mit der C-Konzentration als maximale Löslichkeit berechneten Zeiten bis zur Verarmung aber sehr gut mit dem Experiment überein. Der Gradient der KG-Dichte vor einem solchen Hindernis fungiert dabei als kinetische Barriere und macht die Diffusion durch die Körner nötig. Dadurch gibt es eine Übereinstimmung mit Berechnungen, die die KG eigentlich vernachlässigen. In diesem Fall müsste man zur Berechnung eine Fallunterscheidung einführen, ob es zur Bildung einer geschlossenen Front großer Körner und damit zu einem Gradienten der KG-Dichte kam, oder nicht. Damit wäre auch die Prämisse 3 eine Quelle für einen systematischen Fehler.
4. Die in den Proben enthaltene C-Menge ist deutlich geringer als über das Defactants-Modell abgeschätzt. Es müsste folglich weniger C abtransportiert werden und die Verarmung tritt früher ein als erwartet.
5. Es kommt zu C-Verlust an das Kammervakuum während des Experimentes. Mehr dazu in Abschnitt 7.10. Auch in diesem Fall wäre die Leiterbahn schneller entleert als berechnet.

## 7.10. Kohlenstoffverlust bei erhöhten Temperaturen

Um die bei den Proben 28 und 31 bei Temperaturen von 550 und 600 °C beobachteten Veränderungen (vergleiche die Abbildungen 5.13 und 5.16) mit der Zeit bei einer weiteren Temperatur zu überprüfen, wurden die Leiterbahnen der Probe 30 bei einer Substrattemperatur von 650 °C für ansteigende Dauer einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  ausgesetzt. Die Probe wurde für die Dauer der gesamten Einzelexperimente auf den Leiterbahnen auf der Temperatur gehalten. Die Reihenfolge der in Abbildung 7.17 gezeigten Mikrographien entspricht auch der der Experimente. Nach fünf Minuten sind deutlich Tandemkörner, wie diskutiert, entstanden (vergleiche 7.17a).

Mit fortschreitender Zeit auf Temperatur nimmt von Probe zu Probe die Anzahl der Tandemkörner trotz längerer Zeit auf maximalem Strom immer weiter ab. Die Ausdehnung der Aufstauzone fällt ebenfalls zunehmend kleiner aus (Abbildungen 7.17e bis 7.17g). Stattdessen nimmt die Fe-Emig, welche gleichmäßig über die ganze Leiterbahn verteilt auftritt, immer



(a) Leiterbahn 30a nach 5 min Strom, vorher 0 min auf Temperatur



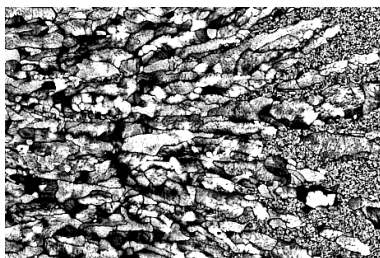
(b) Leiterbahn 30b nach 10 min Strom, vorher 11 min auf Temperatur



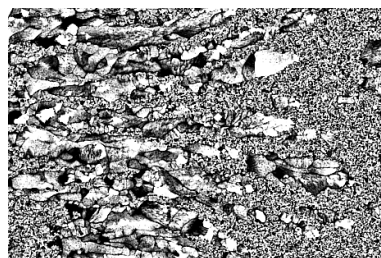
(c) Leiterbahn 30c nach 20 min Strom, 32 min auf Temperatur



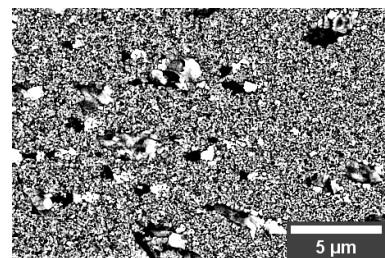
(d) Leiterbahn 30f nach 60 min Strom, 297 min auf Temperatur



(e) Leiterbahn 30a an Position l6



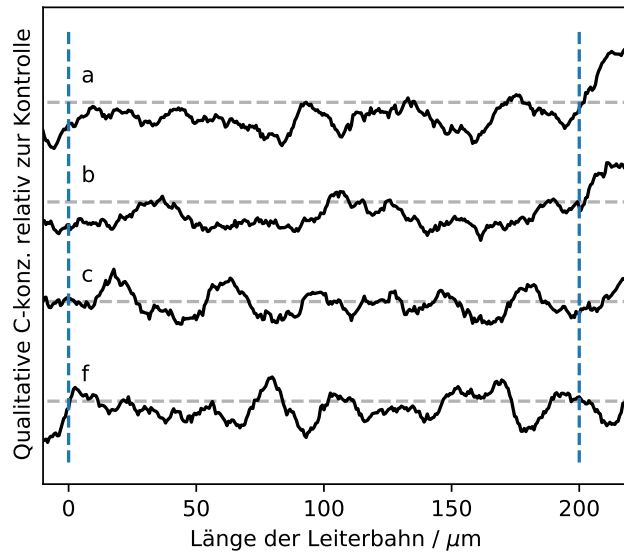
(f) Leiterbahn 30c an Position l6



(g) Leiterbahn 30f an Position l6

**Abbildung 7.17.:** Probe 30 sollte bei Substrattemperaturen von 650 °C für verschiedene Zeitspannen einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> ausgesetzt werden. Beim ersten Zeitschritt (a) zeigte sich das bereits zuvor beschriebene Verhalten. Bei längeren Zeiten auf der hohen Temperatur nahm das Ausmaß des beobachtbaren Effektes trotz längerer Messzeit ab und es wurde zunehmend Fe-Emig beobachtet. Die Position l6, die in den Abbildungen e-g gezeigt wird, beschreibt wie in Abbildung 3.1 dargestellt, den Übergang von Leiterbahn zu Kontaktpad an der negativen (rechten) Seite der Leiterbahn. Die rechte Hälfte dieser Abbildungen reichen in den Abbildungen (a) - (c) in die jeweiligen Kontaktpads hinein.

**Abbildung 7.18.:** Zu den Proben in Abbildung 7.17 gehörende EDX-Messungen. Während bei Leiterbahn 30a noch die erwartete Anhäufung von C am Minuspol der Leiterbahn sowie eine erkennbare Verarmung innerhalb der Leiterbahn beobachtet werden kann, nehmen diese Effekte mit längerer Zeit auf 650 °C ab, obwohl die Probe länger auf hoher Stromdichte gehalten wurde. Diese Beobachtung wird als Verlust des gelösten C an das Vakuum interpretiert.



weiter zu (siehe die Abbildungen 7.17b bis 7.17d). Auf diesen Leiterbahnen wurde keine detaillierte Vorcharakterisierung vorgenommen, um eine vollständig unkontaminierte Probe zu untersuchen. Die in Abschnitt 7.2 diskutierten Ansammlungen von Hügeln und Poren am Rand von Barrieren wird also weder erwartet, noch beobachtet.

Die in Abbildung 7.18 gezeigten EDX-Messungen auf denselben Leiterbahnen zeigen keine signifikante Verschiebung des C in Richtung des Minus-Pols. Eine deutliche Abweichung vom Niveau der Kontrollen, wie es auftreten würde, wenn der gesamte C aus der Leiterbahn in die Kontakte verschoben worden wäre, ist ebenfalls nicht zu beobachten.

Da die Bildung der Tandemkörner nach den Erkenntnissen der vorangegangenen Kapitel durch die Bewegung des C ausgelöst wird und diese in den beobachteten Proben über die Zeit immer kleiner ausfällt, liegt der Schluss nahe, dass C bei den hohen Temperaturen an das Vakuum der Kammer verloren wird. Dies würde Kontrollen und Leiterbahnen gleichermaßen betreffen, deckt sich also mit den EDX-Messungen. Eine gleichmäßige Verringerung der C-Konzentration mit der Zeit würde auch zu der beobachteten immer kleiner ausfallenden Aufstauzone und der kleiner werdenden Anzahl von abnormal wachsenden Körnern passen.

Mit welchem Mechanismus genau der verlorene C die Probe verlässt, ist allerdings erneut eine Frage, deren Antwort sich aus den vorliegenden Daten nicht belegen lässt. Ein direktes Abdampfen erscheint unwahrscheinlich. Schätzt man den Dampfdruck bei den gegebenen Bedingungen mit einer Temperatur  $T$  von 923 K, einem Kammerdruck  $p$  im Bereich von  $10^{-8}$  mbar, einer Verdampfungsenthalpie  $\Delta H$  von 117 kJ/mol [232] und einer Sublimationstemperatur  $T_s$  von 3915 K [232] über die Gleichung von Clausius-Clapeyron ab, so erhält man

eine Dampfdruck in der Größenordnung von  $10^{-14}$  mbar und damit einen Wert der sechs Größenordnungen kleiner ist als der Hintergrunddruck der Kammer.

Am wahrscheinlichsten erscheint eine Reaktion an der Oberfläche der Schicht mit dem Restgas in der Vakuumkammer. Diese fasst ein Volumen von etwa 3 Litern. Bei Temperaturen über  $600^\circ\text{C}$  steigt der Druck in der Kammer vom Hintergrunddruck von  $10^{-8}$  mbar im Schnitt auf  $9 \times 10^{-7}$  mbar an. Nach dem idealen Gasgesetz sind damit

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{9 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 923 \text{ K}} \quad (7.19)$$

$$\approx 4 \times 10^{-11} \text{ mol} \quad (7.20)$$

Atome Restgas in der Kammer zu finden. Dem gegenüber steht ein Schichtvolumen von  $1,65 \times 10^{-15} \text{ m}^3$ , aus dem sich bei einem Einheitszellvolumen von  $2,35 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  und zwei Fe-Atomen pro Einheitszelle eine Fe-Stoffmenge von  $2,33 \times 10^{-10} \text{ mol}$  ergibt. Grob überschlagen folgen daraus bei einer C-Konzentration von 3 at. % eine C-Stoffmenge von etwa  $7 \times 10^{-12} \text{ mol}$ . Wenn also 17,5 % des Restgases in der Lage sind, mit C zu einem bei den vorherrschenden Bedingungen gasförmigen Molekül zu reagieren, würde dies die Erklärung für den C-Verlust liefern. Der Sauerstoffanteil der Atmosphäre von rund 20 % würde diese Menge an reaktivem Gas für die Oxidation zu Kohlenmonoxid zur Verfügung stellen.

Was in dieser Überlegung vernachlässigt wird, ist, dass die Kammer bei jeder Öffnung mit Stickstoff belüftet wird. Das Gasgemisch der Atmosphäre sollte also nur in geringem Maße vorliegen, der Sauerstoffanteil geringer ausfallen. Damit bleiben drei Möglichkeiten:

1. Die Keramikbauteile der Probenkontaktierung, die aus einer Aluminium- und Magnesiumoxid-Mischung besteht, verlieren bei den hohen Temperaturen einen kleinen Teil ihrer Sauerstoffatome. Tatsächlich wurde eine leichte Verfärbung der Bauteile über die Zeit beobachtet, die darauf hindeuten könnte.
2. Es kommt beim Öffnen der Kammer zu einem starken Gasaustausch und damit zu einem höheren Sauerstoffeintrag, als die Verwendung von Stickstoff als Schutzgas vermuten lässt. Da die Kammer aber bei leichtem Überdruck geöffnet wird und der Probeneinbau im Gasstrom erfolgt, erscheint dies wenig wahrscheinlich.
3. Der C-Anteil in der Probe ist niedriger als abgeschätzt und es wird somit auch weniger O benötigt.

## 7.11. Korrelation zwischen Fe- und C-Migration

Es ist aus dem Al(Cu)-System bekannt, dass eine geringe Menge von gelösten Cu-Atomen das Emig-induzierte Versagen von Aluminium-Leiterbahnen verlangsamen und die Richtung der Migration des Matrixmaterials sogar umkehren kann [40, 129–135] (siehe Abschnitt 2.5.2).

Da in den hier diskutierten Experimenten die Fe-Emig nur beobachtet wird, nachdem die durch den C-Fluss induzierte Bildung von Tandemkörnern zum Erliegen kommt oder der C anderweitig aus der Schicht entfernt wurde, existiert im Fe(C)-System wahrscheinlich ein ähnlich retardierender Mechanismus. Anders als im Al(Cu)-System besetzen C-Atome im Fe(C)-System allerdings Zwischengitterplätze und substituieren keine Gitteratome. Damit sind die Diffusionsmechanismen von C und Fe unterschiedlich, C diffundiert wahrscheinlich über einen Zwischengittermechanismus (siehe Abschnitt 2.4) und Fe über Leerstellendiffusion.

Des Weiteren ist bekannt, dass eine Übersättigung mit C zu einer erhöhten Leerstellenkonzentration führt [233, 234]. Dies wird, vergleichbar mit der thermodynamischen Stabilisierung von KG, durch die Herabsetzung ihrer Bildungsenthalpie bei der Segregation der gelösten Atome an diese Defektstellen erklärt [53, 54, 218]. Die erhöhte Leerstellenkonzentration muss damit direkt zu einer Erhöhung des Selbstdiffusionskoeffizienten einer Spezies, die sich über einen Leerstellenmechanismus bewegt, führen [219]. Zusätzlich ist die Selbstdiffusion von Fe in den KG deutlich schneller als in den Körnern [205], so dass diese genau wie beim C den aktiven Diffusionspfad auf der Größenordnung der Leiterbahn darstellen dürften. Die Fe-Emig sollte demnach sogar schneller ablaufen als eine Rechnung mit Werten für reines Fe suggeriert.

Eine Auflösung dieses scheinbaren Widerspruchs zwischen Erwartung aus theoretischer Überlegung und experimenteller Beobachtung liefert eine auf dem Defactant-Konzept basierende Hypothese. Demnach führt jedes an einen Defekt, und damit auch zum Beispiel an eine Leerstelle, segregierte Atom zu einer Reduktion der Freien Energie. Es existiert folglich eine thermodynamische Triebkraft, die Leerstellen und C-Atome zusammenhält. Dadurch bilden sich C-Leerstellen-Komplexe, welche durch Positronen-Anhilations-Experimente nachgewiesen [224, 233] und in theoretischen Überlegungen vorausgesagt wurden [235].

Da Fe-Atome eine positive effektive Ladung aufweisen (siehe Abschnitt 2.5.1) und sie über einen Leerstellenmechanismus migrieren, muss für die Leerstellen als Diffusionspartner die selbe effektive Ladung mit umgekehrtem Vorzeichen gelten. Betrachtet man die auf einen Kohlenstoff-Leerstellenkomplex wirkende Kraft über Gleichung 2.10, so ergibt sich diese aus der Summe der Kräfte auf C-Atome und die Leerstelle als

$$F = \rho j e (n \cdot Z_C^* - Z_{Fe}^*), \quad (7.21)$$

wobei ein negatives Vorzeichen einer Bewegung zum Pluspol entspräche. Dass sowohl Mono- als auch Dikohlenstoff-Leerstellen und Komplexe aus zwei Leerstellen und vier C-Atomen vorkommen können [236, 237], wird durch den Faktor  $n$  repräsentiert, der die Werte eins und zwei annehmen kann. Mit dem Literaturwert für  $Z_{Fe}^*$  von  $2 \pm 1$  und dem in dieser Arbeit ermittelten Wert für  $Z_C^*$  von  $5,8 \pm 0,9$  ergibt sich für jedes  $n$  eine Triebkraft mit positivem Vorzeichen und damit in Richtung der Fe- und C-Migration. Dabei sind nicht alle Leerstellen mit C dekoriert. Aus den Berechnungen von Först et al. [224, 235] folgt allerdings, dass die Anzahl an dekorierten Leerstellen um Größenordnungen überwiegt (vergleiche Abbildung 7.11). Bewegen sich hinreichend viele Leerstellenkomplexe in dieselbe Richtung wie Fe-Atome, migrieren die Fe-Atome gezwungenermaßen in beide Richtungen. Ein Sprung eines Leerstellenkomplexes in die Richtung seiner Triebkraft führt zu einem Sprung eines Fe-Atoms entgegen der Richtung seiner Triebkraft, der Sprung einer freien Leerstelle geht in die andere Richtung. Der Nettofluss des Fe kommt, wie in Abschnitt 2.5.2 analog für das Al(Cu)-System zusammengefasst, zum Erliegen.

Eine offensichtliche Schwäche dieser Hypothese stellt die mögliche Zerstörung des Komplexes durch die in unterschiedliche Richtungen wirkenden Kräfte durch die Emig dar. Diese Möglichkeit lässt sich leicht mit einer Überschlagsrechnung entkräften. Im Übersichtsartikel von Borchers und Kirchheim [217] sind eine Reihe von Bindungsenergien zwischen Leerstellen und C-Atomen zusammengetragen worden. Die niedrigste beträgt 0,41 eV für Monokohlenstoff-Leerstellen [236, 237], für Dikohlenstoff-Leerstellen wurden Werte im Bereich von 1,5 eV gefunden [224, 238, 239]. Schätzt man nun die auf den Komplex wirkende Kraft auf der Länge einer Leerstelle, also eines Gitterplatzdurchmessers  $d_L$  von 2,8 Å eines Fe-Atoms, ab, so erhält man über die Gleichung

$$E = \rho(T)j(n \cdot Z_C^* - Z_{Fe}^*)d_L \quad (7.22)$$

die kinetische Energie in eV, die auf den Komplex wirkt. Im Extremfall von  $n = 2$ , einer elektrischen Stromdichte von  $6 \text{ MA/cm}^2$  und einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  ergibt sich eine Energie von  $(0,12 \pm 0,02) \text{ meV}$ , welche drei Größenordnungen kleiner ist als die kleinste berichtete Bindungsenergie. Der Komplex wird folglich nicht durch die elektrostatischen Kräfte zerstört.

Zusammengefasst ergibt sich der folgende hypothetische Mechanismus: Die C-Leerstellenkomplexe erfahren eine Triebkraft entgegen der Richtung des elektrischen Stromes, ähnlich wie die Fe- und C-Atome. Damit wird ein gelegentlich stattfindender Sprung eines Fe-Atoms in Migrationsrichtung kompensiert, der Nettofluss an Fe-Atomen kommt zum Erliegen. Da auch in der KG Leerstellen als Defekte auftreten können [240], wird angenommen, dass dieser Mechanismus dort ähnlich abläuft wie im Gitter. Ist der interstitiell gelöste C aus der Matrix

<sup>6</sup> Berechnet aus dem Mittelwert der beiden ermittelten Werte in Abschnitt 7.5

entfernt, gibt es ein Konzentrationsgefälle für den C. Er wandert in die Matrix, der Komplex löst sich auf. Die so frei werdenden Leerstellen stehen für die Fe-Migration zur Verfügung, die beobachtbare Bildung von Poren und Hügeln in der Leiterbahn setzt ein.

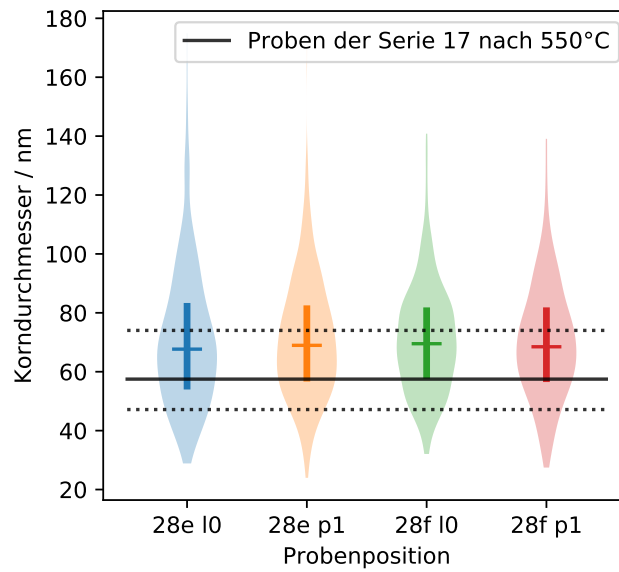
## 7.12. Isotropes Kornwachstum nahe des Pluspols

Mit sinkender C-Konzentration in den KG wird der Beitrag der Segregation in Gleichung 2.8 immer kleiner, die KG werden energetisch teurer. Dies sollte im Gleichgewicht zu einer Reduktion der KG-Fläche und damit zu einem isotropen Kornwachstum im Bereich einer C-Verarmung führen, was zuerst in der Nähe des Pluspols der Leiterbahnen zu beobachten sein sollte. Idealerweise wird eine solche Beobachtung an einer Probe vorgenommen, an der die Emig zum Erliegen gekommen ist, was nach den vorliegenden Erkenntnissen auf einen Zusammenbruch des C-Stroms auf Grund einer verarmten Leiterbahn hindeutet. Die Substrattemperatur sollte dabei möglichst niedrig sein, so dass es nicht zu einem vermehrten C-Verlust kommt, wie im Abschnitt 7.10 beschrieben. In diesem Fall sollte es zu homogenem Kornwachstum und damit nicht mehr zu einem deutlichen Unterschied über die Länge der Leiterbahn kommen.

Nach diesen Kriterien gut geeignete Proben sind demnach die Leiterbahnen e und f der Probe 28 sowie die Probe 34, auf denen Langzeitmessungen durchgeführt wurden. Die genannten Leiterbahnen der Probe 28 wurden für 120 min bei einer Substrattemperatur von 550 °C auf einer Stromdichte von 3 MA/cm<sup>2</sup> gehalten. Wie bereits in Abschnitt 7.9.2 beschrieben, kam die Ausbildung von Tandemkörnern zum Erliegen. Es ist also nicht mehr mit einer erhöhten C-Konzentration innerhalb der Leiterbahn zu rechnen. Jeglicher schnell beweglicher C sollte entfernt sein. In CBS-Aufnahmen der Kontrollpads finden sich dennoch Carbide. Es wurde demnach nicht der gesamte C an die Kammer abgegeben. Ein quantitativer Vergleich der Ferrit-Korngrößen an den Übergängen Leiterbahn-Pluspol (Positionen l0) der beiden Leiterbahnen mit den Kontrollen zeigt keinen signifikanten Unterschied der Verteilungen (siehe Abbildung 7.19). Ein leichter Anstieg der mittleren Korngröße ist allerdings im Vergleich mit den Proben der Serie 17, welche in Abschnitt 4.1.1 diskutiert wurde, nach der gleichen Auslagerungstemperatur festzustellen (als schwarze Linie mitsamt erstem und drittem Quartil der Verteilung eingezeichnet). Da dieser Unterschied aber sowohl in Kontrolle als auch in der Leiterbahn auftritt, ist er eher auf einen leichten C-Verlust an die Kammer oder auf die längere Auslagerungszeit bei erhöhten Temperaturen als auf einen Effekt der Emig zurückzuführen. Die Tatsache, dass es zu Kornwachstum kommt, zeigt, dass die Temperatur nicht zu niedrig ist. In den Experimenten von Krill et al. [175] wurde bei vergleichbarer Temperatur nach 140 min eine Korngröße von rund 175 nm an kugelmahlenem Fe erzielt. Es sollte folglich auch in den Leiterbahnen im Vergleich zu den Kontrollen zu vermehrtem Kornwachstum kommen.



**Abbildung 7.19.:** Vergleich der Korngrößenverteilung der Proben 28e und f am Übergang der Leiterbahn zum positiven Kontaktpad nach jeweils 120 min bei einer Stromdichte von  $3 \text{ MA/cm}^2$  auf einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$ . Im Vergleich mit den naheliegenden Kontrollpads (p1) zeigt sich kein wesentlicher Unterschied in der Kornverteilung. Der Vergleich mit den Proben der Serie 17 (schwarze Linien, gepunktete Linie gibt den Interquartilabstand) auf derselben Temperatur zeigt ein leichtes Kornwachstum. Die zugrundeliegenden CBS-Aufnahmen wurden nach über 345 min auf der Versuchstemperatur angefertigt.



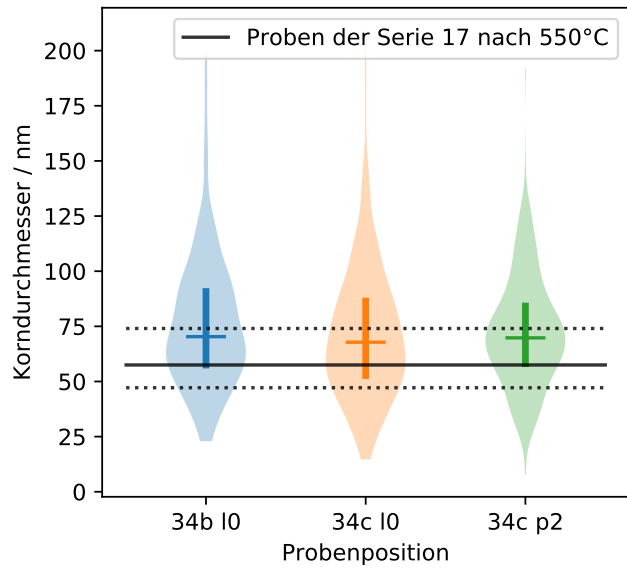
Vier mögliche Ursachen für das Ausbleiben dieses Effektes werden im Folgenden diskutiert. Keine von ihnen wird als alleinige Ursache angenommen, Kreuzeffekte sind wahrscheinlich.

**Der in die Leiterbahn fließende C genügt, um das Kornwachstum zu stoppen.** Es erfolgt ein permanenter, Emig induzierter Nachschub an C-Atomen aus dem positiv geschalteten Kontaktpad. Bei den dort vorliegenden Stromdichten würde es mehrere Jahre dauern, den C vollständig zu entfernen. Für die Probe 28 berechnet sich die C-Stromdichte in die Leiterbahn hinein nach Abschnitt 7.9.1 zu  $J_{in} = 1,95 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2\text{s}$ . Diese Stromdichte passiert die Eingangsfläche der Leiterbahn von  $15 \mu\text{m} \cdot 142 \text{ nm} = 2,13 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ . Davon ausgehend, dass diese C-Menge von  $4,15 \times 10^{-18} \text{ mol/s}$  die einzige ist, die sich nach hinreichend langer Zeit in der Leiterbahn bewegt, kann daraus eine C-Konzentration auf den Korngrenzen berechnet werden. Die Driftgeschwindigkeit innerhalb der Leiterbahn ergibt sich über die Gleichung

$$v = \frac{D}{kT} e \rho j Z^* \quad (7.23)$$

aus den Materialparametern für das Innere der Leiterbahn zu etwa  $1,7 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ . Damit verteilt sich die innerhalb einer Sekunde einfließende Menge C auf rund 170 nm. Da der Strom kontinuierlich ist, entspricht damit nach Ende der Tandemkornbildung die Volumenkonzentration in der Leiterbahn der einfließenden Stoffmenge durch diese Länge, multipliziert mit der Querschnittsfläche der Leiterbahn. So berechnet sich eine Volumenkonzentration von

**Abbildung 7.20.:** Korngrößenverteilungen in der Nähe des Übergangs zum Pluspol der Leiterbahnen 34b und 34c im Vergleich mit dem Kontrollpad. Auf diesen Leiterbahnen wurden Langzeitmessungen mit unterschiedlichen Stromdichten durchgeführt. Die gesamte Probe 34 wurde länger als neun Tage auf Temperaturen über 550 °C gehalten und ist damit ein Kandidat für ein sich einstellendes Gleichgewicht in den Leiterbahnen nach abgeschlossener Emig. Dennoch ist ein verstärktes isotropes Kornwachstum nicht auszumachen.



11,59 mol/m<sup>3</sup>.<sup>7</sup>

Da die KG der Migrationspfad sind, wird der C diese mehrheitlich nicht verlassen. Um eine Konzentration in den KG zu berechnen, wird ihr Anteil am Gesamtvolumen abgeschätzt. Die Leiterbahnen sind 15 μm breit, der mittlere Korndurchmesser beträgt, wie gerade diskutiert, 69 nm. Damit gibt es auf der Breite der Leiterbahn rund 217 KG, deren Breite mit etwa 1 nm abgeschätzt wird. Der Anteil der KG an der Breite und damit auch am Volumen beträgt somit 1,4 %, kolumnares Wachstum in allen Proben vorausgesetzt. Bei zwei Atomen pro Einheitszelle und einer Gitterkonstante von 2,8665 Å [56] hat α-Eisen eine molare Dichte von  $1,41 \times 10^5 \text{ mol/m}^3$ , wobei mit dem berechneten Anteil 1974 mol/m<sup>3</sup> auf KG liegen. Damit beträgt die C-Konzentration in den KG den getroffenen Annahmen nach  $x_C = 0,587 \text{ at. \%}$  und damit nur 39 % des in Abschnitt 4.2 ermittelten, als Gleichgewicht angenommenen Wertes.

Dem Defactant-Konzept nach würde sich mit dieser KG-Konzentration und einer Überschusskonzentration von  $\Gamma_{sat} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol}_C/\text{m}^2$  [106] eine Gleichgewichtskorngröße von

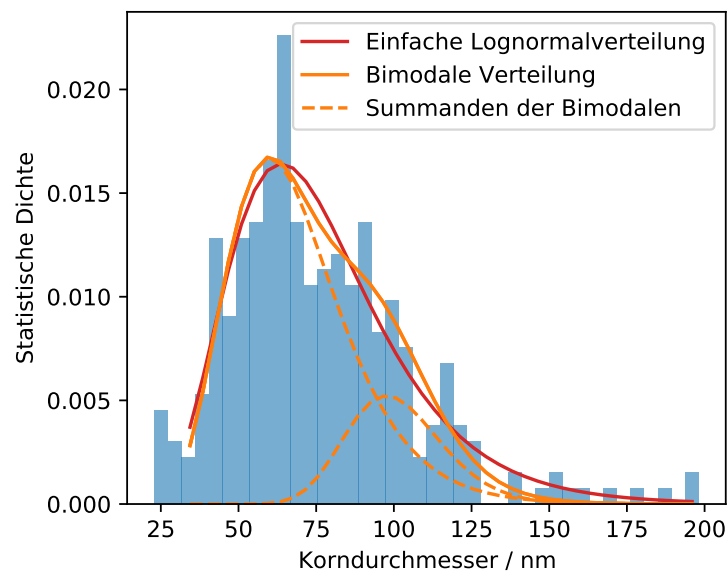
$$d = \frac{3\Gamma_{sat}V_{Fe}}{x_C} \quad (7.24)$$

$$= 109 \text{ nm} \quad (7.25)$$

ergeben [5, 52], es müsste folglich einen messbaren Unterschied zwischen der unveränderten Mikrostruktur in den Kontrollpads und der Leiterbahn beobachtet werden können. Nicht nur dieser Unterschied ist nicht zu beobachten, mit einer mittleren Korngröße über alle Proben

<sup>7</sup> Zur Einordnung: Die nach Kapitel 4 abgeschätzte Ausgangs-Volumenkonzentration der Probe 28 betrug 2637 mol/m<sup>3</sup>.

**Abbildung 7.21.:** Eine vergleichende Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung sowie einer bimodalen Verteilung zweier logarithmischer Normalverteilungen an die Kornverteilung der Probe 34b an Position 10 zeigt eine Gruppe etwas größerer Körner. Deren Durchmesser liegt im Median bei  $100 \pm 1$  nm und damit nahe an dem über das Defactants-Modell abgeschätzten Wert von 190 nm. Der Median der kleineren Gruppe liegt bei  $65 \pm 1$  nm.



von 69 nm bleibt der Median der Kornverteilung auch deutlich unter dem erwarteten Wert. Allerdings scheint sich, wie in Abbildung 7.20 bei Probe 34b 10 zu sehen, eine leichte Bimodalität der Verteilung auszubilden. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 7.21 sowohl eine einzelne logarithmische Normalverteilung als auch eine bimodale Verteilung an das Histogramm dieser Daten angepasst. Letztere zeigt eine höhere Übereinstimmung mit der Verteilung. Ihre Summanden haben dabei Mediane von  $65 \pm 1$  nm und  $100 \pm 1$  nm, die einfache Verteilung hat einen Median von  $72,4 \pm 0,02$  nm. Das zweite Maximum der bimodalen Verteilung liegt dabei nahe an dem erwarteten Ergebnis nach der Abschätzung aus dem Defactant-Modell.

Diese Bimodalität ist in der Probe 34b stärker ausgeprägt als in der Probe 34c, was wahrscheinlich auf die höhere Stromdichte und die damit verbundene höhere Temperatur in der Leiterbahn zurückzuführen ist<sup>8</sup>. Die deutlich höhere Versuchszeit scheint dabei die erhöhte Temperatur nicht zu kompensieren.

Das Ausmaß des isotropen Kornwachstums ist dennoch deutlich geringer als man es nach einer solch langen Messzeit erwarten könnte. Die Vermutung liegt also nahe, dass zusätzliche, das Kornwachstum bremsende Effekte greifen. Einige Möglichkeiten werden im Folgenden diskutiert.

<sup>8</sup> Zur Erinnerung: Die Leiterbahn 34b wurde etwa 6 Stunden auf  $550^\circ\text{C}$  und  $3\text{ MA}/\text{cm}^2$  gehalten, die Probe 34c für über neun Tage auf  $550^\circ\text{C}$  und  $2\text{ MA}/\text{cm}^2$ . Da beide Leiterbahnen auf dem selben Probenchip präpariert wurden, wurden sie für die Dauer des Versuches auf der jeweils anderen Leiterbahn auch der erhöhten Temperatur ausgesetzt.

**Es stellt sich noch kein Gleichgewicht ein.** Die Substrattemperaturen in den Versuchen sind relativ niedrig gewählt, so dass auch die Wachstumsgeschwindigkeiten der Körner gering ausfallen. Für eine Abschätzung werden erneut die experimentellen Daten von Krill et al. an reinem, kugelmahlenem Fe-Pulver verwendet [175]. Hier wurde über eine lange Phase des Wachstums ein lineares Kornwachstum beobachtet, was eine Rechnung vereinfacht [241]. Bei den bei 545 °C ausgelagerten Pulvern ergibt ein linearer Fit durch die Messdaten im Anfangsbereich des Kornwachstums eine Kornwachstumsgeschwindigkeit von 1,18 nm/min. Bei einer Temperatur von 563 °C beobachtet man einen Zuwachs des Korndurchmessers von 2,27 nm/min. Mit diesen Geschwindigkeiten würde das Kornwachstum von den ursprünglichen rund 57 nm auf die nach dem letzten Abschnitt erwarteten 109 nm zwischen 22 und 44 min dauern. Die in Abbildung 7.19 diskutierte Probe wurde auch nach Abschluss der letzten Experimente auf den analysierten Leiterbahnen noch mehrere Stunden auf der Versuchstemperatur gehalten. Es sollte folglich ein stärkeres Kornwachstum zu sehen sein, wenn die energetische Triebkraft vorhanden ist.

Durch die Dünnschichtgeometrie könnte es zu zusätzlichen kinetischen Barrieren im Kornwachstum kommen, so dass die Kornwachstumsgeschwindigkeit kleiner ausfallen könnte. Aber auch in den Leiterbahnen, die in der Summe neun Tage auf 550 °C gehalten wurden, während parallel das Langzeitexperiment auf Probe 34c lief, ist kein verstärktes isotropes Kornwachstum zu erkennen (vergleiche Abbildung 7.20).

**Induzierte Magnetfelder hemmen das Kornwachstum.** Dieses Phänomen wurde in den in Kapitel 6 vorgestellten Messungen beobachtet und in Abschnitt 6.3 diskutiert. In der Literatur finden sich ähnliche Phänomene bei magnetischen Feldstärken bis zu 160 kA/m [242], was deutlich über den errechneten induzierten Feldern in der Probengeometrie liegt. Der Ursprung und die Stärke dieser induzierten Magnetfelder ist Inhalt des Abschnittes 7.13.2. In den Experimenten in Abschnitt 6.1 wurde ein Unterschied von 14 nm oder 25 % der Korngröße durch das An- und Ausschalten eines 14 T starken Magnetfeldes bewirkt. Tritt ein solch hemmender Effekt auch bei den durch den elektrischen Strom induzierten Feldern auf, so kann dies zumindest anteilig das ausbleibende Wachstum erklären. Wird der Strom ausgeschaltet, fällt die erhöhte Temperatur in der Leiterbahn auf Grund der geringen Schichtdicke und der guten Wärmeleitfähigkeit des Substrates sehr schnell auf die Substrattemperatur ab. Wie in Abschnitt 7.12 beschrieben, scheint bereits ein relativ kleiner Unterschied in der Temperatur auszureichen, um das Kornwachstum einzuschränken. Der vorliegende Zustand wird damit beim Ausschalten des Stromes eingefroren.

**Das Schichtdickenlimit ist erreicht.** Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, wird in chemisch reinen Schichten häufig eine Stagnation im Kornwachstum beobachtet, wenn das Dreifache

der Schichtdicke erreicht wird [68,81–83]. Das entspräche einer Korngröße von rund 300 nm, die im nanokristallinen Bereich der Schichten nicht beobachtet und im Bereich von Tandemkornbildung sogar überschritten wurde.

### 7.13. Ursprung der Textur in den Tandemkörnern

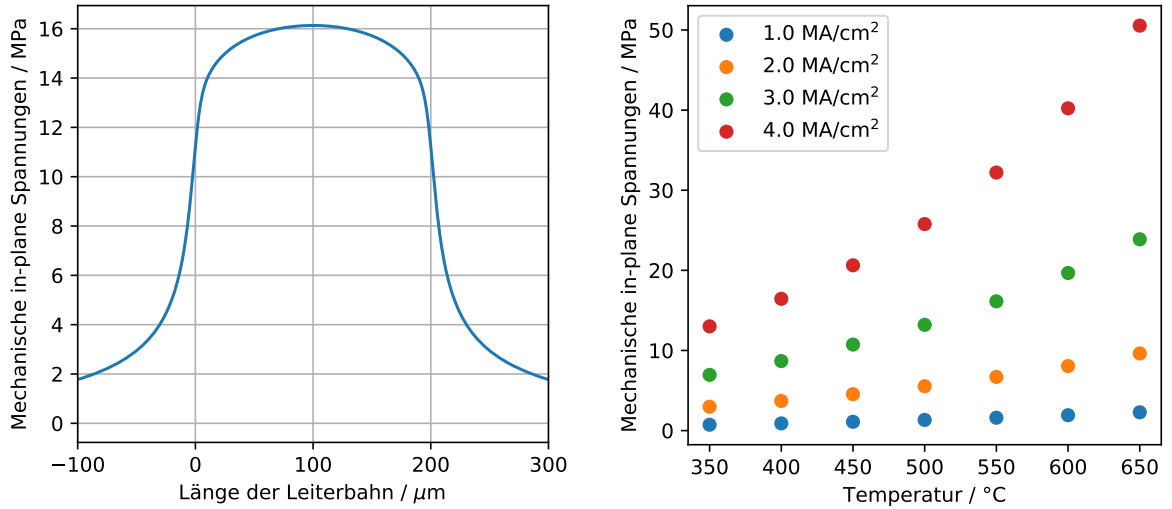
Wie bereits beschrieben und experimentell gezeigt, entstehen bei der Bildung der Tandemkörner keine neuen Ferritkörner, sondern bereits vorhandene wachsen in das ehemalige  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Korn hinein. Dabei greift ein Auswahlmechanismus, der Körner einer bestimmten Orientierung bevorzugt und zur Ausbildung einer leichten Textur in den abnormalen Fe-Körnern führt, wie in Abschnitt 5.7 gezeigt wurde. Es gibt verschiedene mögliche Einflussgrößen, die diese Auswahl verursachen können. Keine von ihnen ist durch eines der durchgeführten Experimente direkt zu bestätigen, einige können aber ausgeschlossen werden.

Die direkteste Möglichkeit wäre ein epitaktisches Wachstum auf den wandernden Carbiden. Da diese aber keine Vorzugsrichtung in der Filmebene aufweisen, kann dies nicht der Grund für eine Vorzugsrichtung der folgenden Ferrite sein.

Eine weitere Hypothese ist die Minimierung der GF-Energie zwischen den Phasen. Im Falle der vorliegenden hohen Segregation an den Korngrenzen kann dabei davon ausgegangen werden, dass die Körner nicht direkt miteinander wechselwirken. Damit ist die GF-Energie zwar nicht unbedingt gleich der OF-Energie, aber zumindest als proportional anzusehen. Die OF mit minimaler Energie, welche somit energetisch bevorzugt wäre und sich so weit wie möglich vergrößern würde, ist im  $\alpha$ -Fe die  $\langle 110 \rangle$  [191, 192]. Dies ist aber keine der sich bevorzugt ausbildenden Richtungen und damit ebenfalls auszuschließen.

Der letzte atomistische Ansatz wäre die KG-Beweglichkeit. Die Beweglichkeit von KG ist am niedrigsten, wenn sie parallel zu am dichtest gepackten Kristallebenen liegen [225, 243], am höchsten, wenn die Anzahl der atomaren Stufen besonders hoch ist [243], was bei hoch indizierten Kristallebenen der Fall ist. Während der erste Punkt der Minimierung der GF-Energie direkt gegenübersteht, da die dichtest gepackten Ebenen im kubisch raumzentrierten Gitter die  $\{110\}$  sind, bietet der zweite Punkt möglicherweise eine Erklärung für die in Messungen beobachteten  $\langle 311 \rangle$  Vorzugsorientierungen (vergleiche Abbildung 5.25). Die konsequent auftretende leichte  $\{001\}\langle 100 \rangle$ -Lage ist damit aber nicht zu erklären.

Weitere mögliche Ursachen sind in den Materialeigenschaften zu suchen. Einen direkten Einfluss durch den experimentellen Prozess können die thermische Ausdehnung, der elektrische Widerstand, das magnetische Moment und die Elastizität erfahren. Die ersten beiden Eigenschaften sind im vorliegenden Materialsystem isotrop, können also nicht zur Ausbildung einer Textur führen. Die verbleibenden zwei sollen in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet werden.



(a) Mechanische Spannungen entlang einer Leiterbahn bei 550 °C und 3 MA cm<sup>-2</sup>

(b) Maximale mechanische Spannungen bei verschiedenen Prozessparametern

**Abbildung 7.22.:** Berechnete, durch die Joulesche Erwärmung verursachten in-plane Spannungen in der Leiterbahn entlang einer Leiterbahn beim am häufigsten verwendeten Parameterpaar von Stromdichte und Temperatur. In (b) ist die aus (a) ermittelte maximale Spannung für verschiedene Prozessparameter aufgetragen.

### 7.13.1. Thermisch induzierte mechanische Spannungen

Eine häufige Ursache für die Ausbildung von Texturen sind mechanische Spannungen. Um mögliche Effekte zu berücksichtigen, muss der Zuwachs durch die thermische Ausdehnung, induziert durch die Joulesche Wärme, berechnet werden. Grundlage für diese Überlegung ist, dass die Probe vor dem eigentlichen Emig-Experiment, in dem es zur Texturbildung kommt, lange genug auf der erhöhten Substrattemperatur gehalten wurde, um zuvor vorliegende Spannungen abzubauen. Mit dieser Annahme berechnen sich die neu entstehenden in-plane-Spannungen  $\sigma_{ip}$  über die Gleichung

$$\sigma_{ip} = M\alpha\Delta T \quad (7.26)$$

aus dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = 1,77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [185], dem nach Abschnitt A.2 berechneten biaxialen Modul für in (100) Fasertextur orientierte Filme sowie der Differenz  $\Delta T$  zwischen der Leiterbahn- und der Substrattemperatur. Die Ergebnisse dieser Rechnung entlang einer einzelnen Leiterbahn mit den häufig verwendeten und diskutierten Prozessparametern von 550 °C und 3 MA/cm<sup>2</sup> sind in Abbildung 7.22a gezeigt. Die maximal erreichten mechanischen Spannungen für verschiedene Parameterpaare in Stromdichte und

Temperatur sind in der Abbildung 7.22b zusammengestellt.

Wie zu erwarten steigen die Spannungen mit steigender Temperatur an und es kommt zu Druckspannungen in der Filmebene. Da die thermische Ausdehnung isotrop ist, ist diese in der Ebene hydrostatisch, kann also auch nicht direkt für die Ausbildung einer Textur innerhalb der Filmebene verantwortlich sein.

Zusätzlich sind die auftretenden Spannungen sehr klein im Vergleich zu den bei Raumtemperatur gemessenen (vergleiche Abschnitt 4.5). Um die Struktur alleine durch mechanische Spannungen zu beeinflussen, bräuchte man hydrostatische Spannungen im GPa-Bereich [244]. Die sich ausbildende Textur kann folglich nicht alleine hierin begründet liegen.

### 7.13.2. Magnetismus

Magnetische Felder werden in den Experimenten durch die hohen elektrischen Stromdichten in den Leiterbahnen induziert. Auf Grund des in der vorliegenden Geometrie nicht einfach analytisch zu berechnenden magnetischen Feldes wurde zur Ermittlung der Feldstärke erneut auf FE-Simulationen zurückgegriffen und eine Leiterbahn im Querschnitt in 2D-Geometrie simuliert. Der elektrische Strom fließt dabei senkrecht zur Filmebene. Die magnetische Feldstärke  $H$  wird von der *Comsol*-Software dabei aus der Divergenz des Vektorpotentials  $A$  berechnet, welches wiederum aus dem elektrischen Strom multipliziert mit dem Integral über die Geometrie folgt (für Details siehe [245]). Damit gehen keinerlei Materialeigenschaften in die Berechnung ein. Dies ist von Vorteil, da die magnetischen Eigenschaften von Fe stark von der Reinheit abhängen und in der Literatur in einem breiten Bereich streuen. Da die Messungen mit konstanter Stromdichte durchgeführt wurden und die Berechnung nur vom Strom abhängt, fließen auch die Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit nicht in die Berechnung ein. Die Feldstärken sind somit temperaturunabhängig.

Die berechneten Felder sind Wirbelfelder, die Mitte der Leiterbahn bleibt feldfrei. In hinreichend großem Abstand vom Rand der Leiterbahn (50 nm genügen) ist der Verlauf des Feldbeitrages innerhalb der Leiterbahn vollständig symmetrisch. Die Feldstärke steigt von der Mitte zur OF der Leiterbahn linear auf die in Tabelle 7.5 angegebenen Werte an. Die Feldvektoren liegen auf Ober- und Unterseite der Schicht antiparallel zueinander. Diese Felder sind nicht stark genug, um alle Spins unabhängig von der kristallographischen Orientierung des Metalls auszurichten [246, 247], so dass es Unterschiede in der Magnetisierung  $\vec{M}$  gibt. Diese geht über die Gleichung

$$u_H = -\vec{H} \cdot \vec{M} \quad (7.27)$$

in die vom äußeren Feld auf die Kristallite einwirkende Feld-Energiedichte  $u_H$  ein. Nach den Messungen von Honda und Kaya [247] ist  $M$  außerhalb der magnetischen Sättigung für die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung am kleinsten und für die  $\langle 100 \rangle$ -Richtung am größten. Der kleinste Energiebei-

**Tabelle 7.5.:** Aus Finite-Elemente-Simulationen gewonnene magnetische Feldstärken senkrecht zur elektrischen Stromrichtung bei verschieden stark gewählten elektrischen Stromdichten. Die ermittelten Werte sind temperaturunabhängig.

$j / \text{MA/cm}^2$	$H / \text{A/m}$
1	505
2	1010
3	1515
4	2020

trag wird folglich in der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung erreicht. Eine quantitative Betrachtung ist hier nicht nötig.

Zusammen mit der Anisotropie-Energiedichte  $u_k$  und der magnetoelastischen Energiedichte  $u_\lambda$  stellt  $u_H$  die Triebkraft zur spontanen Magnetisierung dar, welche in der Orientierung erfolgt, die die Summe dieser drei Energien minimiert. Die Anisotropie-Energiedichte  $u_k$  gibt die Mehrarbeit an, die es benötigt, um einen Kristall in einer von der magnetisch leichten Richtung abweichenden Orientierung zu magnetisieren und berechnet sich über

$$u_K(a_1, a_2, a_3) = K_1(a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2) + K_2(a_1^2 a_2^2 a_3^2) \quad (7.28)$$

aus den Richtungskosinus  $a_i$  und  $K_1$  und  $K_2$  als den Anisotropie-Konstanten der vierten und sechsten Ordnung [248]. Durch die ursprünglich vorliegende Textur ist die Auswahl der möglichen Orientierungen, zu denen es bei der Kornauswahl kommen kann, auf die in der Ebene liegenden begrenzt. Alle Orientierungen, die zwischen der  $\langle 100 \rangle$  und der  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung liegen, sind möglich, alles, was sich im Orientierungsraum in Richtung der  $\langle 111 \rangle$  bewegt, kann ausgeschlossen werden. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 7.28 in sphärischen Koordinaten zu

$$u_K(\theta) = K_1 \sin^2(\theta) \cos^2(\theta) \quad (7.29)$$

mit  $\theta$  als Rotationswinkel um die  $[100]$  Kristallrichtung in filmnormaler Richtung. Ein Winkel von  $\theta = 0^\circ$  entspricht der  $\{100\}\langle 100 \rangle$  Ausrichtung und damit auch der magnetisch leichten Richtung [191, 249],  $u_K$  wird hier zu Null. Damit hat die  $\{100\}\langle 100 \rangle$  Ausrichtung parallel zum Feld die kleinste Anisotropie-Energiedichte und ist damit bevorzugt. Auf Grund der kubischen Symmetrie sind die Richtungen parallel und senkrecht zum Feld ununterscheidbar. Die hier bevorzugte Orientierung wurde also zur beobachteten Hauptkomponente der Textur der in den Tandemkörnern gewachsenen Ferrite passen.

Bei den vorliegenden schwachen mechanischen Spannungen ist die verbleibende magnetoelastische Energiedichte  $u_\lambda$  klein und führt zu keiner Änderung der Vorzugsrichtung [246], insbesondere bei der vorliegenden Isotropie der Dehnung innerhalb der Filmebene. Alle diese Energiebeiträge sind klein gegenüber der thermischen Energie. Ein kleiner energetischer Vorteil kann aber schon ausreichen, um bei einem Kornauswahl-Mechanismus den Ausschlag zu geben. Dabei braucht sich eine vollständige Magnetisierung nicht abzuspielen [246].



Dass die Auslagerung und Rekristallisation von eisenbasierenden Legierungen in Magnetfeldern zur Ausbildung einer Textur führt, ist in der Literatur durchaus bekannt [18,21,22]. Dabei wurde die Ausbildung einer  $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung in Feldrichtung beschrieben [22], was mit den hier beobachteten Texturen in den abnormal gewachsenen Ferritkörnern übereinstimmt. Als energetische Ursache wurde hier die Magnetostriktion vermutet [22].

Die in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnisse am vorliegenden Modellsystem zeigen allerdings ein abweichendes Verhalten. Wie diskutiert, ist der Energiegewinn durch die Ausrichtung im Magnetfeld relativ klein. Gibt es eine zusätzliche energetische Triebkraft, die in den Emig-Experimenten nicht auftritt und eine andere Textur bevorzugen, kann diese schnell die Oberhand gewinnen und den magnetischen Effekt überlagern.

### 7.13.3. Fazit

Die hoch indizierten Zusatzkomponenten der Textur sind am ehesten auf die beschriebene höhere Beweglichkeit dieser Netzebenen zurückzuführen. Der Magnetismus ist der wahrscheinlichste Kandidat als Ursprung für die in allen Proben beobachtete  $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung in der Filmebene. Experimentell kann diese Hypothese überprüft werden, indem man ein Experiment ober- und unterhalb der Curie-Temperatur durchführt. Verschwindet die dominante Texturkomponente in der magnetisch leichten Richtung bei hohen Temperaturen, so wird diese durch magnetische Effekte verursacht.



## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Einflüsse von hohen elektrischen Stromdichten bei erhöhten Temperaturen auf die Mikrostruktur von Fe(C)-Dünnschichten untersucht. Dafür wurden per Lithographie 200  $\mu\text{m}$  lange und 15  $\mu\text{m}$  breite Leiterbahnen aus Schichten mit einer Dicke zwischen 115 und 143 nm hergestellt. Als Substrate wurden Si-Einkristalle mit einer amorphen SiN-Deckschicht verwendet. Die Kontakte bestanden dabei aus demselben Film wie die Leiterbahnen. Der Kohlenstoffanteil variierte über die Proben zwischen 1,64 und 3,3 at.% C. Nach einer initialen Temperaturbehandlung im Bereich einer homologen Temperatur von etwa 0,37 bis 0,51 stagnierten die Korndurchmesser in Abhängigkeit von der temperaturabhängigen C-Löslichkeit im Ferritkristall, was als Hinweis auf C-Segregation an den KG gewertet wurde.

Die Ausgangskorngröße lag in allen Elektromigrationsexperimenten zwischen 40 und 50 nm Durchmesser. Röntgenbeugungsexperimente zeigten eine (001)-Fasertextur mit einer verkürzten c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Diese tetragonale Verzerrung wurde auf thermisch induzierte Spannungen in der Schicht zurückgeführt, welche durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat verursacht wurden.

Die Elektromigrationsexperimente wurden im Temperaturbereich zwischen 350 und 650 °C bei elektrischen Stromdichten von 1 bis 4  $\text{MA}/\text{cm}^2$  zerstörungsfrei durchgeführt. Mikrostrukturuntersuchungen erfolgten systematisch im REM, in einigen Ausnahmefällen im TEM. Qualitative C-Verschiebungen wurden mit EDX untersucht, Orientierungen und Phasen von großen Körnern mit EBSD. Die in der Literatur beschriebene Migrationsrichtung von C in Richtung des Minuspols entspricht der Verschiebung in den hier durchgeführten Experimenten.

Es wurde im Experiment vermehrt auf der dem Minuspol zugewandten Seite der Leiterbahn die Bildung von langgestreckten Strukturen beobachtet, die in ihren Ausmaßen im Mikrometerbereich lagen, während die umliegende Matrix weiterhin nanokristallin blieb. Auch die Mikrostruktur in naheliegenden Vergleichspads, durch die kein elektrischer Strom floss, blieben unverändert, so dass die Veränderung eindeutig durch die hohen Stromdichten verursacht wurde. In diesen Strukturen traten hohe Aspektverhältnisse von bis zu 6 auf. Die beschriebenen Strukturen bestehen meist aus mehreren Ferritkörnern, deren Größe die vom *specimen thickness effect* vorhergesagte übersteigt. Entgegen der C-Flussrichtung vor den Ferriten vorgelagert wurden Carbiddörner beobachtet. Dieses führten das Ferritwachstum an und lösten sich im zeitlichen Verlauf auf. Mit der Mikrostrukturveränderung einhergehend ist eine Ver-

schiebung des in der Leiterbahn gelösten C in Richtung des Minuspols beobachtet worden. Da Ferrite und Carbide immer zusammen auftreten, wurden sie als Tandemkörner bezeichnet. Für die Bildung dieser Tandemkörner wurde der folgende Mechanismus vorgeschlagen, welcher sich über Flussdivergenzen im Elektromigrations-induzierten C-Fluss erklärt: Der dominante Migrationspfad in diesem System sind die KG, wie experimentell bewiesen wurde. Kommt es bei der Verschiebung des C zu Flussdivergenzen, führt dies zu einem Aufstau von C vor dem die Divergenz verursachenden Hindernis. Solche Flussdivergenzen treten an verschiedenen Stellen auf. Die für das Modell wichtigsten finden sich zum einen am Übergang der Leiterbahn in das Kontaktpad durch den geometriebedingten Abfall der elektrischen Stromdichte und der Proben temperatur, zum anderen vor bereits bestehenden Carbidekörnern innerhalb der Leiterbahn auf Grund des dort auftretenden Gradienten in der KG-Dichte. Durch den Überschuss vor einem solchen Korn und dem Abtransport von C auf seiner Rückseite wandert das Carbid entgegen der Flussrichtung des C. Die beim Abbau der Carbide hinterlassenen Fe-Atome schließen sich an ein energetisch günstig gelegenes Fe-Korn an. Es kommt zu abnormalem Ferritwachstum. Ein vergleichbares Modell einer Ausscheidungsbewegung wurde bereits von Ma und Suo verfasst [150]. Ein solches Verhalten wurde aber bisher nur in In-Situ-Versuchen in sehr kleinem Ausmaße und nur sehr selten von Theiss et al. im Al(Cu)-System beobachtet [151].

Der Grund für die bisher sehr seltene Beobachtung dieses Effektes, trotz seines Auftretens im wahrscheinlich meist-untersuchten System in der Elektromigrationsforschung, liegt in dem in dieser Arbeit näher betrachteten Schwellenwert in der Flussdichte der bewegten Spezies. Hier wurde gezeigt, dass es bei einer Unterschreitung dieses C-konzentrationsabhängigen Wertes zu keiner Veränderung der Mikrostruktur außer dem Auftreten der bekannten Poren und Hügel kommt. Ist die Flussdichte zu klein, ist die Triebkraft nicht hinreichend groß, um den sich schnell aufbauenden Konzentrationsgradienten vor dem Hindernis zu überwinden. Der C weicht auf einen anderen Pfad, namentlich eine andere Korngrenze, aus. Somit wird die maximale Löslichkeit in der Korngrenze nicht erreicht, es kommt nicht zum Carbidwachstum. Damit findet die Migration dieser Körner und damit auch die Tandemkornbildung nicht statt. Die Abhängigkeit des Schwellenwertes von der C-Konzentration wurde auf die Anzahl und Stärke der Gradienten in der Korngrenzichte innerhalb der Leiterbahn zurückgeführt. Die Argumentation läuft analog: Gibt es weniger Hindernisse, namentlich Carbide, gibt es eine hinreichende Anzahl an Pfaden um sie herum. Die C-Konzentration vor diesen Körnern bleibt gering und es kommt nicht zum Carbidwachstum und damit auch nicht zur Tandemkornbildung. Steigt die Carbidanzahl und -größe, überlappen sich die Bereiche höherer C-Konzentration vor ihnen. Es gibt keine Ausweichmöglichkeiten, um den Konzentrationsgradienten zu umgehen und der C migriert auch entgegen seiner Richtung.

Dieser Prozess kann auch in anderen Materialsystemen auftreten, wenn die Ausscheidungen

einer Mischphase spezielle Bedingungen erfüllen. Das Produkt von spezifischem Widerstand und der Diffusivität der bewegten Spezies muss sich zwischen Ausscheidung und Matrix deutlich unterscheiden, sodass die Ausscheidung für den Prozess überhaupt ein Hindernis darstellen kann.

Um abzuschätzen, wann der C aus einer Leiterbahn bis auf die maximale Löslichkeit im Ferrit reduziert wurde, wurde eine analytische Berechnung auf Basis der Bulkwerte des verwendeten Materialsystems durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit den Beobachtungen aus den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten verglichen. Das Augenmerk lag dabei auf der Stagnation oder dem Ausbleiben der Tandemkornbildung beim Unterschreiten des Schwellenwertes. Dabei zeigte sich eine hohe Übereinstimmung zwischen der berechneten C-Verarmung der Leiterbahn und der beobachteten Stagnation der Mikrostrukturveränderung in solchen Versuchen, in denen sich durch eine geschlossene Linie von Carbiden ein starker Gradient in der Korngrenzdicke ausbildete. Somit stoppt die Ausbildung der Strukturen tatsächlich bei hinreichender Verarmung.

Im Umkehrschluss wurde bei Proben, bei denen es mit C-Flussdichten unterhalb des Schwellenwertes zu keiner Veränderung kam, bei einer anschließenden Erhöhung der Flussdichte vor der rechnerischen Verarmung eine Tandemkornbildung erwartet. Diese wurde nicht beobachtet. Abgesehen von einer Fehleinschätzung der C-Konzentration, welche nicht ausgeschlossen werden konnte, kann eine Kombination der zwei folgenden Effekte dafür verantwortlich sein: Zum einen ist die Migrationsgeschwindigkeit in den KG wahrscheinlich deutlich höher als die, die sich aus den reinen Bulkwerten berechnet. Zum anderen ist der in den Carbid- und Ferritkörnern gelöste C nicht direkt verfügbar, da er zunächst in die KG diffundieren muss. Damit bricht die C-Flussdichte nach einem anfänglichen Maximum ein.

Aus dieser Interpretation folgt für den Mechanismus, dass die Tandemkornbildung schon während der schnellen Migration einsetzen muss, um die Mikrostruktur zu verändern. Die zur Flussdichte proportionalen Flussdivergenzen, die durch den aus den Körnern später verfügbar gewordenen C entstehen können, reichen dafür nicht aus. Dieser C kann nur zur Veränderung beitragen, wenn die Gradienten in den Korngrenzichten und damit die Flussdivergenzen durch zuvor verursachte Veränderungen vergrößert wurden. Ein Beitrag des nachfolgenden C zu einer Verschiebung einer geschlossenen Carbidfront weiter in die Leiterbahn hinein findet in diesen Überlegungen also trotz des einbrechenden C-Flusses statt, womit sie sich mit den experimentellen Beobachtungen dieser Arbeit decken.

Nach dem Defactants-Konzept würde man bei einer Entfernung der segregierenden Spezies von den KG ein signifikantes Kornwachstum erwarten. Dies wurde allerdings nur in den Langzeitexperimenten in kleinem Ausmaß beobachtet. Als mögliche Ursachen dafür wurden

weitere Segregationseffekte durch den aus den Kontakten in die Leiterbahn migrierenden C, ein gehemmtes Kornwachstum durch induzierte Magnetfelder, ein Auftreten des *specimen thickness effects* sowie eine zu kurze Dauer des Experiments angeführt. Um die tatsächliche Ursache zu klären, sind weitere Experimente nötig.

Dies gilt auch für die Ursache der Textur in der Filmebene, welche sich bei der Entstehung der Tandemkörner in den Ferritkörnern ausbildet. Es entsteht reproduzierbar eine  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung sowie sporadisch eine schwächere Orientierung mit hoher Indizierung parallel zur Richtung des elektrischen Stromes. Die wahrscheinlichste Ursache für die Entstehung der stärkeren Textur-Komponente ist das durch den elektrischen Strom in der Leiterbahn induzierte magnetische Feld. Dass dieses einen Einfluss auf Mikrostrukturen haben kann, wurde bereits in der Literatur postuliert [250]. Eine zusätzlich beobachtete  $\langle 311 \rangle$  Texturkomponente ist wahrscheinlich auf die höhere Beweglichkeit von Oberflächen dieser Orientierung und dem damit einhergehenden schnelleren Wachstum in ein sich abbauendes Carbidkorn zurückzuführen.

Für das Al(Cu)-System ist bekannt, dass eine kleine Menge Cu in einer Leiterbahn die Emig des Al verzögern kann [40, 128–131, 131–135, 251]. Dies wird in der Literatur darauf zurückgeführt, dass die Cu Atome an den KG segregieren und in diesen migrieren. Ihre Bewegung führt zu einer Reduktion oder sogar einer Umkehr des Al-Flusses durch die Kopplung dieser Atome an Leerstellen [135]. Ein ähnliches Verhalten wurde in dieser Arbeit im Fe(C)-System beobachtet. Fe-Emig konnte erst nach Abschluss der Tandemkornbildung oder bei sehr hohen Temperaturen und elektrischen Stromdichten festgestellt werden, bei denen mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Großteil des C in sehr kurzer Zeit entfernt wurde. Nach der aufgestellten Hypothese ist dieses Verhalten auf die Bildung von Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen zurückzuführen. Diese migrieren in die gleiche Richtung wie die Fe-Atome, was deren Emig entgegenwirkt. Damit kommt der Netto-Fe-Fluss zum Erliegen, bis der C zu großen Teilen aus der Leiterbahn entfernt wurde, die Komplexe sich auflösen und die frei gewordenen Leerstellen für die Fe-Elektromigration zur Verfügung stehen.

Die noch offenen Fragen aus dieser Arbeit sollen mit Nachfolgeexperimenten geklärt werden. Ein Wechsel des Materialsystems auf Ni(O) erlaubt Untersuchungen an einem ähnlichen System mit niedriger Curie-Temperatur  $T_C$ . Dadurch können am selben Materialsystem Effekte des Ferromagnetismus der Probe auf Textur und Kornwachstum durch Experimente über und unterhalb von  $T_C$  untersucht werden. Damit ließe sich der gefundene Effekt nicht nur an einem zweiten System bestätigen, sondern für eine Anwendung an einem für die Mikroelektronik und die Photovoltaik interessanten Materialsystem testen.

Nickel-Dünnschichten bilden eine passivierende Oxidschicht, so dass In-Situ-Beobachtungen im REM ohne fortschreitende Oxidation möglich sein könnten, die solche Messungen an Fe-Dünnschichten unmöglich machte.

Änderungen der Probengeometrie wurden in dieser Arbeit ebenfalls ausgeklammert und stellen einen Weg dar, die Möglichkeiten des vorgestellten Effektes als Methode zur gezielten Mikrostrukturbeeinflussung durch hohe elektrische Stromdichten weiter zu untersuchen. Der Wechsel auf eine dreidimensionale Leiterbahnstruktur könnte dabei den Verzicht auf kohlenstoffhaltige Kontaktpads erlauben, sodass die Erklärungshypothese zum Ausbleiben des isotropen Kornwachstums experimentell überprüft werden kann. Durch eine gezielte Deposition von C durch Kontamination in einem REM könnte mit hoher Ortsauflösung die Bildung von Tandemkörnern ausgelöst werden. Eine Untersuchung per Nanoindentierung entlang einer veränderten Leiterbahn kann Aufschluss über Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch die so beeinflusste Mikrostruktur liefern.





## A. Zusätzliche Rechnungen und Hilfsmittel

### A.1. Eulerwinkel, Millersche Indizes und Rotationen

Es wurde die Eulerwinkelkonvention nach Bunge [252] verwendet. Nach dieser ergeben sich die drei Eulerwinkel über

$$\Phi = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}\right) \quad (\text{A.1})$$

$$\varphi_2 = \arccos\left(\frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}}\right) \quad (\text{A.2})$$

$$\varphi_1 = \arcsin\left(\frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sqrt{h^2 + k^2}}}\right) \quad (\text{A.3})$$

aus den Millerschen Indizes  $hkl$  und  $uvw$ . Diese berechnen sich in der Umkehrung über

$$h = n \sin \Phi \sin \varphi_2 \quad (\text{A.4})$$

$$k = n \sin \Phi \cos \varphi_2 \quad (\text{A.5})$$

$$l = n \cos \Phi \quad (\text{A.6})$$

$$u = n' (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi) \quad (\text{A.7})$$

$$v = n' (-\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi) \quad (\text{A.8})$$

$$w = n' \sin \varphi_1 \sin \Phi \quad (\text{A.9})$$

mit

$$n = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{und} \quad n' = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (\text{A.10})$$

Die Anwendung einer Eulerrotation  $g$  erfolgt demnach über die Matrix

$$g(\varphi_1 \Phi \varphi_2) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_2 \sin \Phi \\ -\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & \cos \varphi_2 \sin \Phi \\ \sin \varphi_1 \sin \Phi & -\cos \varphi_1 \sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

aus der die letzte Spalte den Richtungscosinus entspricht. Dieser Zusammenhang lautet demnach

$$g_{31} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \sin \varphi_2 \sin \Phi \quad (\text{A.12})$$

$$g_{32} = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \cos \varphi_2 \sin \Phi \quad (\text{A.13})$$

$$g_{33} = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \cos \Phi \quad (\text{A.14})$$

## A.2. Berechnung richtungsabhängiger mechanischer Konstanten

Das richtungsabhängige biaxiale Modul kann nach Knowles [88] im kubischen Fall über die Gleichung

$$M(hkl) = \frac{(c_{11} + 2c_{12})(4c_{44} + (1 - 3Q)H)}{2(c_{12} + 2c_{44} - QH)} \quad (\text{A.15})$$

aus den elastischen Konstanten  $c_{ij}$  in Voigt-Notation, dem von Hirth und Lothe [253] definierten Anisotropiefaktor

$$H = 2c_{44} + c_{12} - c_{11} \quad (\text{A.16})$$

und der Summe der quadrierten Richtungscosinus (siehe dazu Kapitel A.1)

$$Q = g_{31}^4 + g_{32}^4 + g_{33}^4 \quad (\text{A.17})$$

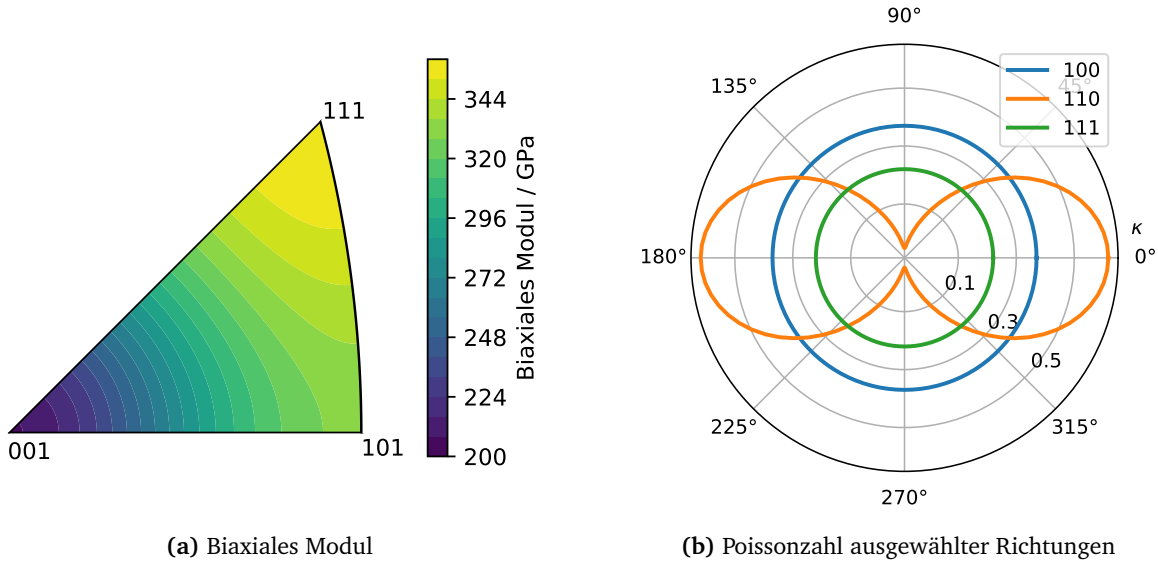
berechnet werden. Für Eisen ergibt sich damit mit den in Kapitel 2.6.2 angegebenen elastischen Konstanten die in Abbildung A.1a dargestellte Verteilung der biaxialen Moduln. Werte für spezielle niedrig indizierte Kristallrichtungen sind zusätzlich in Tabelle A.1 angegeben. Es zeigt sich ein Maximum in der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung und ein Minimum in der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung.

Die richtungsabhängige Poissonzahl berechnet sich im kubischen System nach Zhang [254] über die Gleichung

$$\nu(h, k, l, \kappa) = \left( s_{12} + \frac{s_0}{N} \cdot (q_1 + q_2 + q_3) \right) \cdot \left( -s_{11} + 2s_0 \frac{(hk)^2 + (hl)^2 + (kl)^2}{N^2} \right)^{-1} \quad (\text{A.18})$$

**Tabelle A.1.:** Richtungsabhängige biaxiale Moduln  $M$  und mittlere Poissonzahlen für die niedrig indizierten Kristallrichtungen des Ferritkristalls.

$hkl$	$M$ / GPa	$\bar{\nu}$
100	207,165	0,370
110	330,337	0,286
111	359,891	0,220



**Abbildung A.1.:** Darstellung des berechneten richtungsabhängigen biaxialen Moduls nach den in diesem Kapitel diskutierten Gleichungen in stereographischer Projektion, als auch die Poissonzahl für ausgewählte Raumrichtungen in Abhängigkeit der dazu rechtwinkligen Richtung in Polardarstellung.

mit

$$q_1 = \left( \frac{h^2 l}{\sqrt{h^2 + k^2} N} \cos \kappa - \frac{hk}{\sqrt{h^2 + k^2}} \sin \kappa \right)^2 \quad (\text{A.19})$$

$$q_2 = \left( \frac{k^2 l}{\sqrt{h^2 + k^2} N} \cos \kappa + \frac{hk}{\sqrt{h^2 + k^2}} \sin \kappa \right)^2 \quad (\text{A.20})$$

$$q_3 = \left( \frac{l \sqrt{h^2 + k^2}}{N} \cos \kappa \right)^2 \quad (\text{A.21})$$

$$s_0 = s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44} \quad (\text{A.22})$$

$$N = h^2 + k^2 + l^2 \quad (\text{A.23})$$

und  $\kappa$  als Rotationswinkel um die angegebene Netzebenenrichtung. Da die Poissonzahl auch von der zu  $hkl$  orthogonalen Richtung abhängt, wurde sie nur für prominente niedrig indizierte Werte berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung A.1b gegen  $\kappa$  aufgetragen.

Geht man von regelloser Verteilung innerhalb einer dünnen Schicht aus, kommt jede mögliche in-plane-Richtung gleich wahrscheinlich vor. Dementsprechend kann man bei Fasertexturen mit den Mittelwerten für eine Richtung  $hkl$  arbeiten. Diese sind in Tabelle A.1 angegeben. Maximum und Minimum sind zu den biaxialen Modulen umgekehrt verteilt.

### A.3. Thermodynamische Herleitung der Segregationsgleichungen

Die folgende Herleitung und Zusammenfassung folgt der Argumentation in [52]. Die Indizes  $g$  und  $gb$  stehen hierbei für Korn beziehungsweise Korngrenze.

Um den Einfluss segregierender Atome  $A$  auf die Körner der Spezies  $B$  zu verstehen, betrachtet man zunächst die Änderung der Freien Gibbschen Enthalpie in den Körnern des Matrixmaterials  $dG_g$  bei Änderung der Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht, welche sich über die Gleichungen

$$dG_g = \sum_i^{A,B} \left( \frac{\partial G_g}{\partial N_{g,i}} \right)_{p,T} dN_{g,i} \quad (\text{A.24})$$

$$= \sum_i^{A,B} \mu_i dN_{g,i} \quad (\text{A.25})$$

beschreiben lässt. Die Variable  $N_i$  entspricht dabei der Atomanzahl der Spezies  $i$ , und  $\mu_i$  sind ihre chemischen Potentiale. Zum Vergleich beschreibt die Gleichung

$$G_g = \sum_{A,B}^i \mu_i N_{g,i} \quad (\text{A.26})$$

zwei kleine Stücke der beiden Atomspezies, die man in Kontakt gebracht hat. Differenziert man diese Gleichung und vergleicht sie mit Gleichung A.25, so erhält man die Gibbs-Duhem-Gleichung

$$N_{g,A} d\mu_{g,A} + N_{g,B} d\mu_B = 0. \quad (\text{A.27})$$

Möchte man die Korngrenze betrachten, definiert man sich laut Gibbs [101] eine neue Phase, die die Korngrenze enthält. In der Gleichung heben sich sämtliche größenabhängigen Terme auf, so dass von einer Einheitsgröße ausgegangen werden kann. Die Änderung in  $G$  berechnet sich dann analog zu Gleichung A.25 mit einem zusätzlichen Term, der von der Größe der Korngrenzfläche  $a$  und der Korngrenzenergie  $\gamma$  abhängt:

$$dG_{gb} = \gamma da + \sum_{A,B}^i \mu_i dN_{gb,i} \quad (\text{A.28})$$

was in der Form

$$dG_{gb} = \left( \frac{\partial G_{gb}}{\partial a} \right)_{p,T,N_{gb}} da + \sum_{A,B}^i \left( \frac{\partial G_{gb}}{\partial N_{gb,i}} \right)_{p,T,a} dN_{gb,i} \quad (\text{A.29})$$

den partiellen Ableitungen der freien Gibbschen Enthalpie entspricht. Ferner gilt analog zur vorherigen Diskussion der Körner die Ableitung

$$G_{gb} = \gamma a + \sum_i^{A,B} \mu_i N_{gb,i} \quad (\text{A.30})$$

$$\Rightarrow dG_{gb} = a d\gamma + \gamma da + \sum_i^{A,B} N_{gb,i} d\mu_i + \mu_i dN_{gb,i}, \quad (\text{A.31})$$

was beim Gleichsetzen der Gleichungen A.29 und A.31 zur Beziehung

$$N_{gb,A} d\mu_A + N_{gb,B} d\mu_B + a d\mu = 0 \quad (\text{A.32})$$

führt. Drückt man nun  $d\mu_B$  durch A.27 aus, erhält man nach einfacher Umstellung

$$d\gamma = -\frac{1}{a} \left( N_{gb,A} - N_{gb,B} \frac{N_{g,A}}{N_{g,B}} \right) d\mu_A. \quad (\text{A.33})$$

Der Term

$$\Gamma_A = \frac{1}{a} \left( N_{gb,A} - N_{gb,B} \frac{N_{g,A}}{N_{g,B}} \right) \quad (\text{A.34})$$

beschreibt die Überschusskonzentration an A-Atomen an der Korngrenze, die verbleibende Gleichung

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A \quad (\text{A.35})$$

ist die Gibbsche Grenzflächengleichung. In abgeschlossenen Systemen ist die Teilchenzahl konstant, woraus direkt

$$dN_{g,i} = -dN_{gb,i} \quad (\text{A.36})$$

folgt. Da die freie Gibbsche Enthalpie des Gesamtsystems die Summe aus  $G_{gb}$  und  $G_g$  ist, folgt mit dieser Beziehung aus den Gleichungen A.26 und A.31 direkt, dass

$$dG = \gamma da, \quad (\text{A.37})$$

was einige Folgeinterpretationen erlaubt; zum einen führt eine Reduktion der Korngrenzfläche ( $da < 0$ ) zu einer Reduktion von  $G$ , solange die Korngrenzenergie  $\gamma$  positiv ist. Im Fall von Segregation ist  $\gamma$  nicht konstant, da bei einer Verringerung der Korngrenzfläche

$$dN_{g,A} = -dN_{gb,A} = \Gamma_A da \quad (\text{A.38})$$

A-Atome in den Körnern gelöst werden müssen. Dies führt zu einer Erhöhung des chemischen Potentials dieser Spezies im Korn, und damit nach Gleichung A.35 zu einem Absinken

der Korngrenzenergie unter der Voraussetzung einer Überschusskonzentration größer Null. In diesem Fall sind A-Atome an der Korngrenze angereichert und es muss die Segregationsenthalpie  $H_S$  aufgebracht werden, um ein solches von der Korngrenze zu lösen und ins Korn zu bewegen.

Die zusätzlichen Atome  $\Gamma_A da$  ändern die Konfigurationsentropie der Körner unter der Prämisse der idealen Löslichkeit folglich um den Betrag

$$dS = (\Gamma_A da) \hat{R} \ln(x_{g,A}). \quad (\text{A.39})$$

Der Term  $x_{g,A}$  beschreibt dabei den Anteil der A-Atome innerhalb der Körner,  $\hat{R}$  ist die ideale Gaskonstante. Fügt man diese Überlegung in Gleichung A.37 ein, kann man die Änderung der Korngrenzenergie durch Segregation berechnen. Hierzu verwendet man die Definition der freien Gibbschen Enthalpie als  $F = H - TS$ . Hierbei wird mit der Annahme gearbeitet, dass die Korngrenzen immer mit A-Atomen gesättigt sind ( $\Gamma_A = \Gamma_{A,0}$ ). Die Größe  $\gamma_0$  beschreibt die Korngrenzenergie ohne Segregation, also bei  $\Gamma_{A,0} = 0$ . Damit ergibt sich die Gleichung

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_{0,A} (\hat{R} T \ln x_{g,A} + \Delta H_S), \quad (\text{A.40})$$

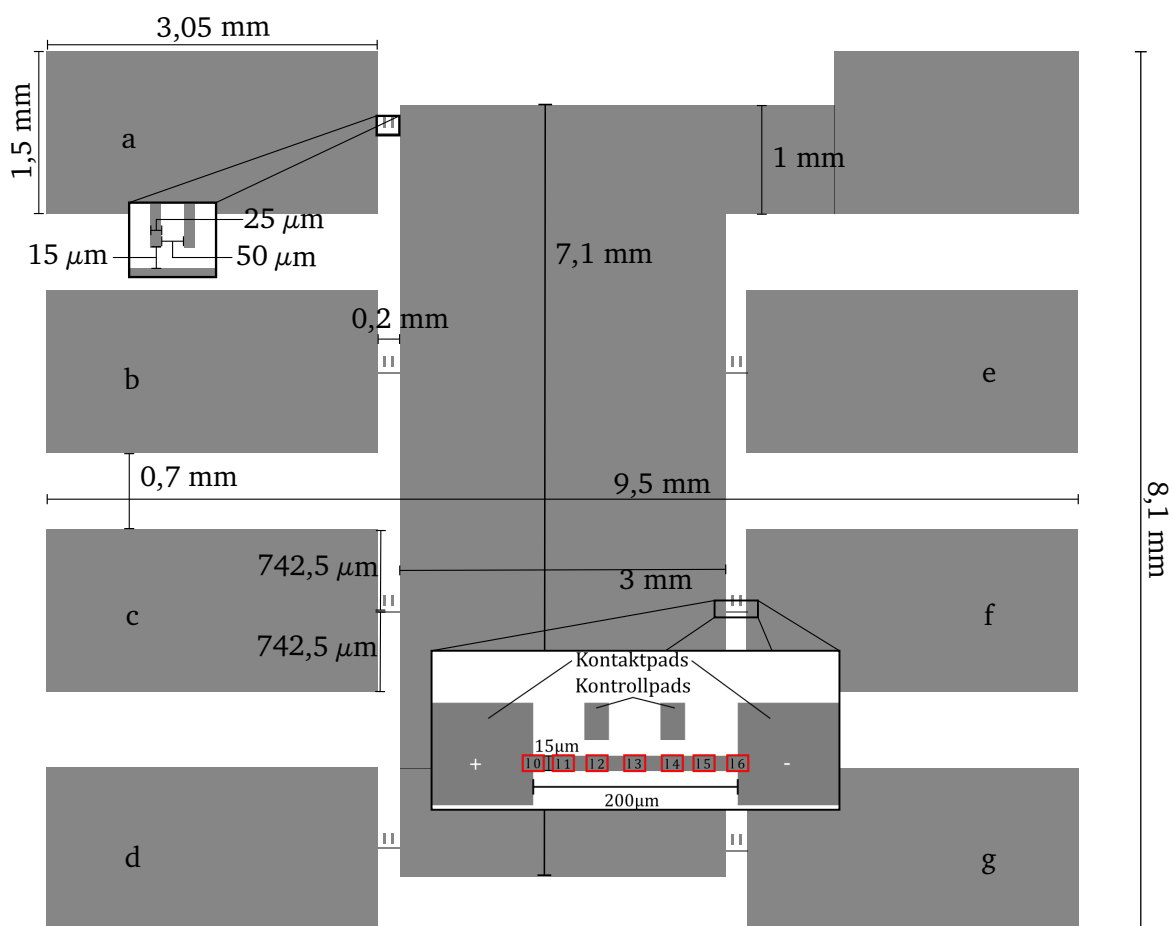
welche von Weißmüller in ähnlicher Form ebenfalls hergeleitet wurde [255, 256]. Fügen wir dies in Gleichung A.37 ein, erhalten wir

$$dG = (\gamma_0 - \Gamma_{0,A} (\hat{R} T \ln x_{g,A} - \Delta H_S)) da \quad (\text{A.41})$$

und sehen, dass die Segregation von A Atomen an Korngrenzen die Gibbsche freie Energie  $G$  absenkt, wenn  $H_S < RT \ln x_{g,A}$ . In diesem Fall ist eine Segregation und damit eine Bildung von Korngrenzen energetisch zu bevorzugen, was zu einem Absinken der Gleichgewichtskorngröße führt.

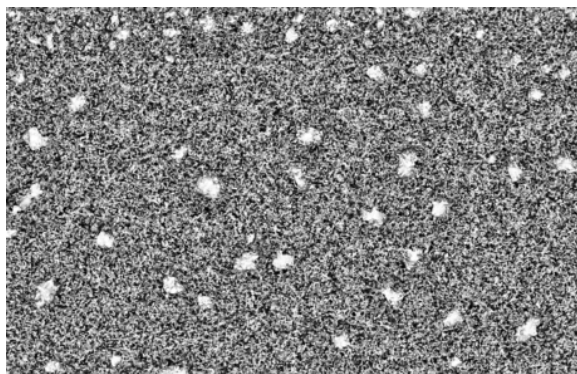
## B. Zusätzliche Abbildungen und Tabellen

### B.1. Geometrie des Messchips

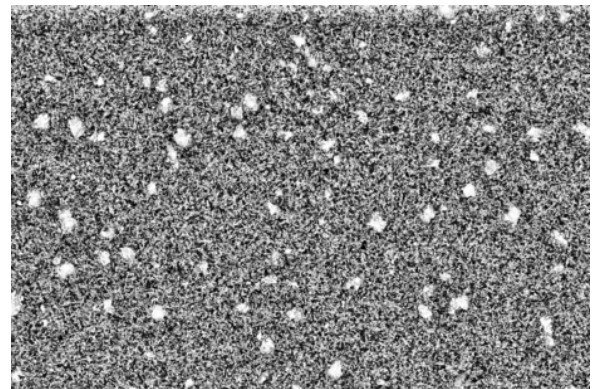


**Abbildung B.1.:** Lithographieskizze einer vollständigen Probengeometrie mit Bemaßungen für einen Messchip von  $1 \times 1$  cm mit sieben Leiterbahnen für Elektromigrationsexperimente. Der eingelegte Teilbild zeigt die einzelne Leiterbahn in höherer Vergrößerung.

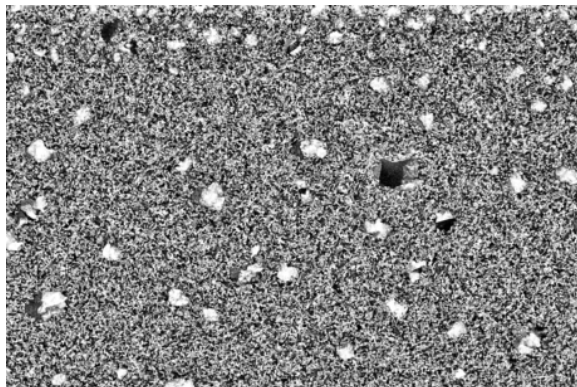
## B.2. Zusätzliche Mikrographien



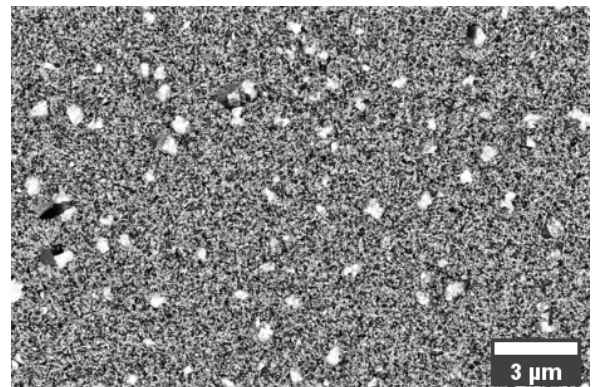
(a) 31a l1 vor dem Experiment



(b) 31a l4 vor dem Experiment



(c) 31a l1 nach 15 min

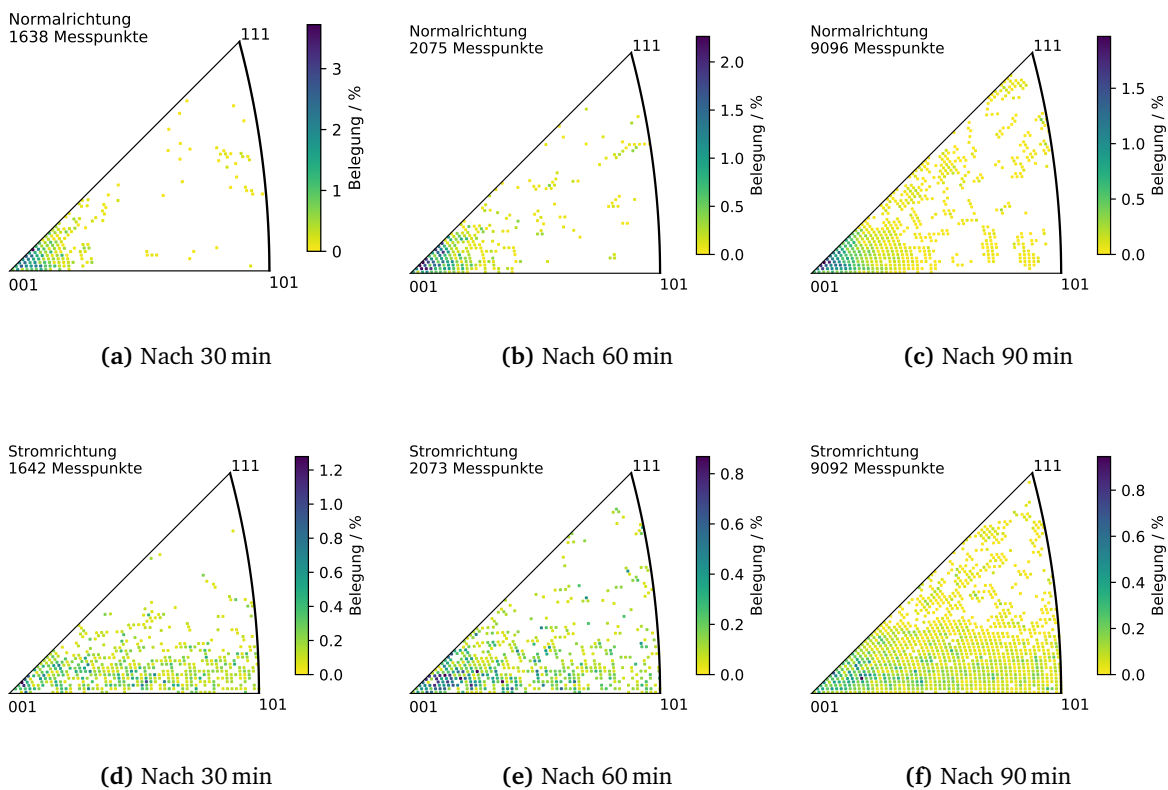


(d) 31a l4 nach 15 min

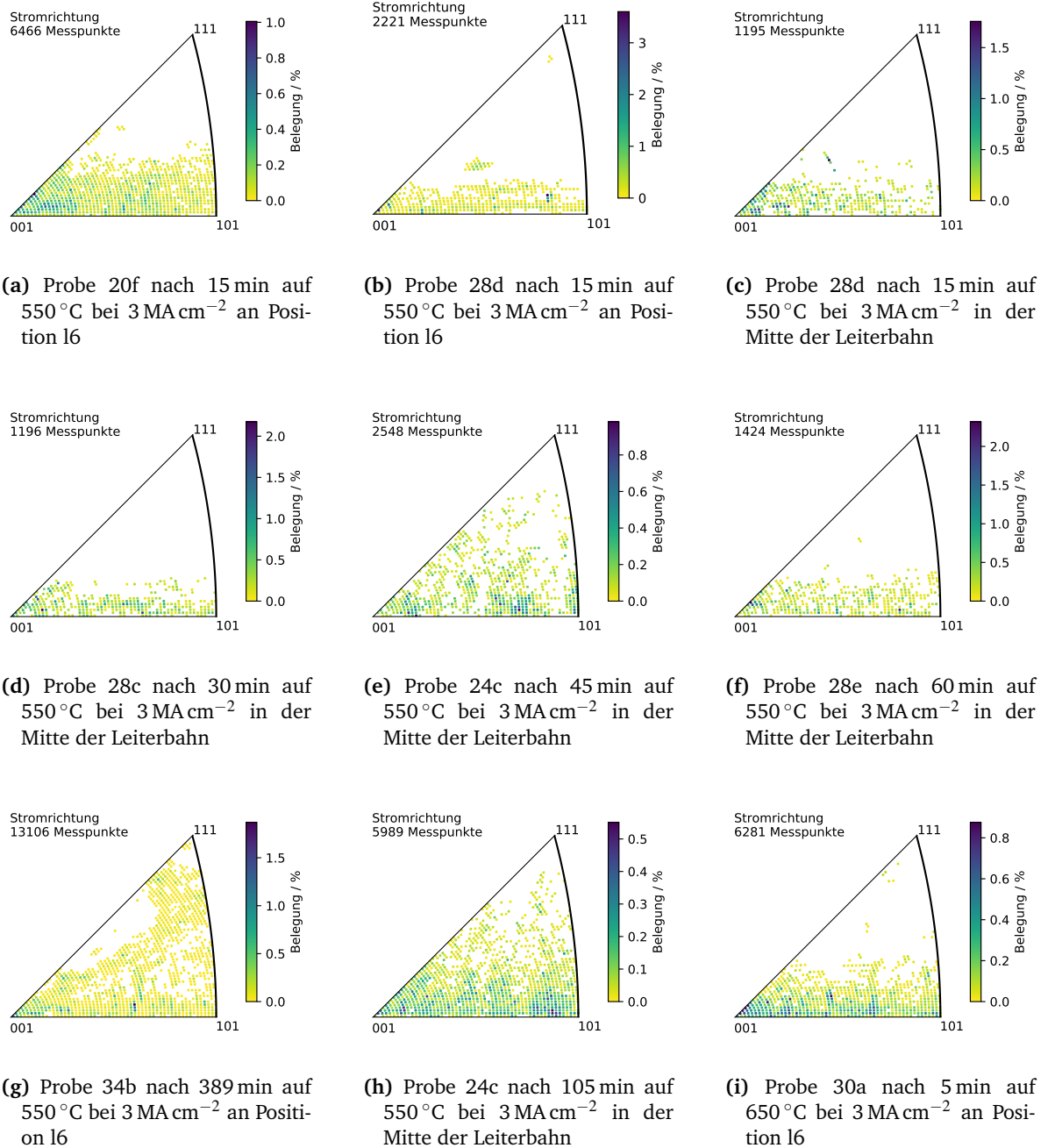
**Abbildung B.2.:** Bei einer Stromdichte von  $1 \text{ MA/cm}^2$  wurde in der Probe 31a nach 15 min und einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  eine sehr kleine, aber beobachtbare Änderung der Mikrostruktur beobachtet.



### B.3. Zusätzliche inverse Polfiguren



**Abbildung B.3.:** Inverse Polfiguren berechnet aus EBSD-Messungen auf Leiterbahn 24c an der Position l6 nach verschiedenen Zeitschritten. Die hier gezeigten Daten sind ebenfalls in der EBSD-Map in Abbildung 5.11 zu sehen. In Normalrichtung bleibt auch hier die  $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsrichtung der Schicht erhalten. Parallel zum Strom ist eine leichte Vorzugsorientierung in ebenfalls der  $\langle 100 \rangle$  Richtung erkennbar.



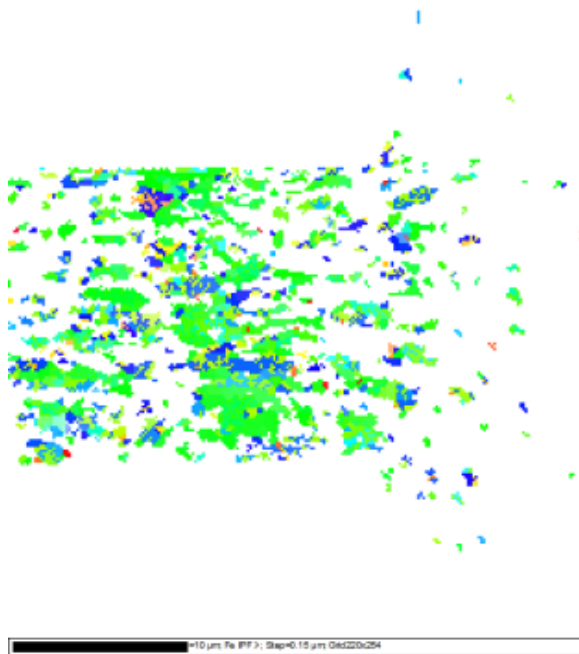
**Abbildung B.4.:** Inverse Polfiguren abnormal gewachsener Körner in zum Strom parallelen Probenrichtung. Die Abbildungen wurden nach C-Konzentration, Dauer des Experiments und Temperatur sortiert. Vorzugsorientierungen in dieser Probenrichtung sind nur sehr schwach ausgeprägt. Wenn sie beobachtet werden können liegen sie bei  $\langle 001 \rangle$  oder näher an der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung.

## B.4. EBSD-Messungen am Übergang von Leiterbahn zu Kontaktpad

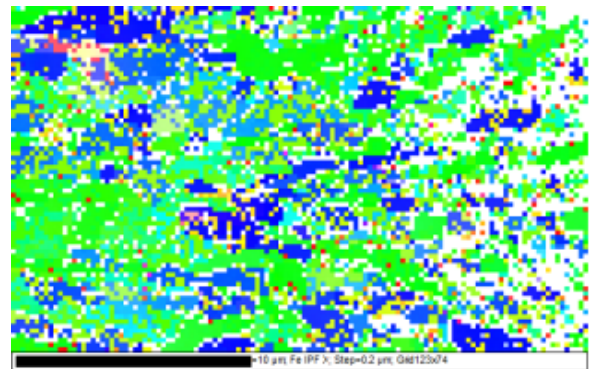
## B.5. Tabellen

**Tabelle B.1.:** Literaturangaben und Werte für den Plot in Abbildung 1.1.

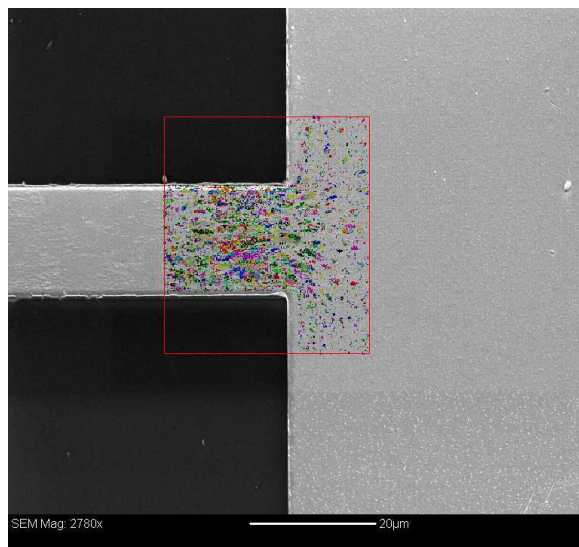
Quelle	Jahr	Oxid/Metall	$T_{min}$ / °C	$T_{max}$	$j_{min}$ / MA/cm <sup>2</sup>	$j_{max}$ / MA/cm <sup>2</sup>	Methode
[141]	1977	M	550	850	$9.70 \times 10^{-5}$	$8.67 \times 10^{-4}$	Emig
[257]	2004	M	70	110	14	24	Emig
[133]	2003	M	250	250	0.2	1.5	Emig
[258]	1974	M	200	330	7	10	Emig
[259]	2001	M	100	120	$9.05 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-2}$	Emig
[260]	2002	M	225	225	1	1	Emig
[35]	2019	M	20	20	$1.68 \times 10^{-2}$	$1.68 \times 10^{-2}$	Electropulsing
[34]	2015	M	20	20	$1.02 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	Electropulsing
[33]	2020	M	250	600	$5.00 \times 10^{-6}$	$1.00 \times 10^{-4}$	Emig, Electropulsing
[261]	1989	M	275	275	1.2	1.2	Emig
[12]	2018	M	24	24	$1.58 \times 10^{-6}$	$2.70 \times 10^{-6}$	Flash
[262]	2018	O	700	700	0	$5.00 \times 10^{-6}$	Flash
[8]	2014	M	1740	1770	$1.00 \times 10^{-5}$	$3.00 \times 10^{-4}$	SPS
[263]	2004	M	1150	1150	$6.30 \times 10^{-4}$	$6.30 \times 10^{-4}$	SPS
[264]	2014	O	700	1700	$5.00 \times 10^{-6}$	$3.45 \times 10^{-5}$	Flash
[265]	2020	O	400	1500	$2.7 \times 10^{-5}$	$2.70 \times 10^{-5}$	Flash
[266]	2020	O	680	680	$2.00 \times 10^{-6}$	$2.50 \times 10^{-5}$	Flash
[267]	2016	M	300	300	5	5	Emig
[42]	2018	M	325	425	4	30	Emig
[268]	2004	M	20	50	0.075	0.15	Emig
[269]	2000	M	20	20	0.1	0.1	Emig
[46]	2005	M	250	250	6.3	7.8	Emig
[123]	1976	M	250	400	0.11	2.1	Emig
[133]	2003	M	250	250	0.2	1.5	Emig
[151]	1996	M	270	270	7	7	Emig



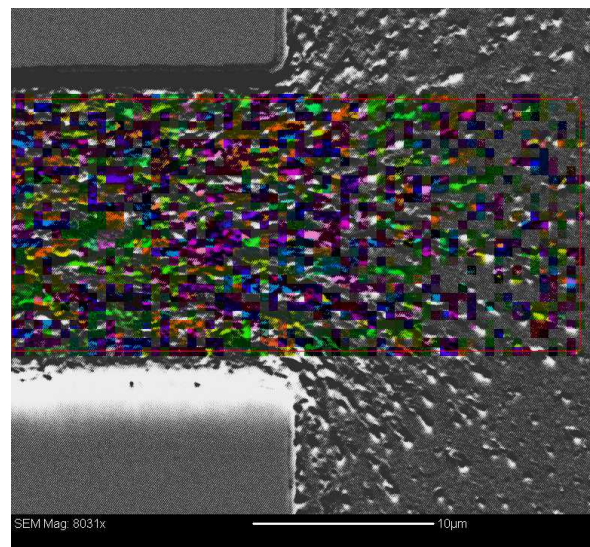
(a) EBSD-Pattern in x-Richtung der Ferrit-Phase auf Probe 20f an Position l6 nach allen durchgeführten Experimenten



(b) EBSD-Pattern in x-Richtung der Ferrit-Phase auf Probe 29e an Position l6 nach 15 min auf 650°C und  $3 \text{ Ma cm}^{-2}$



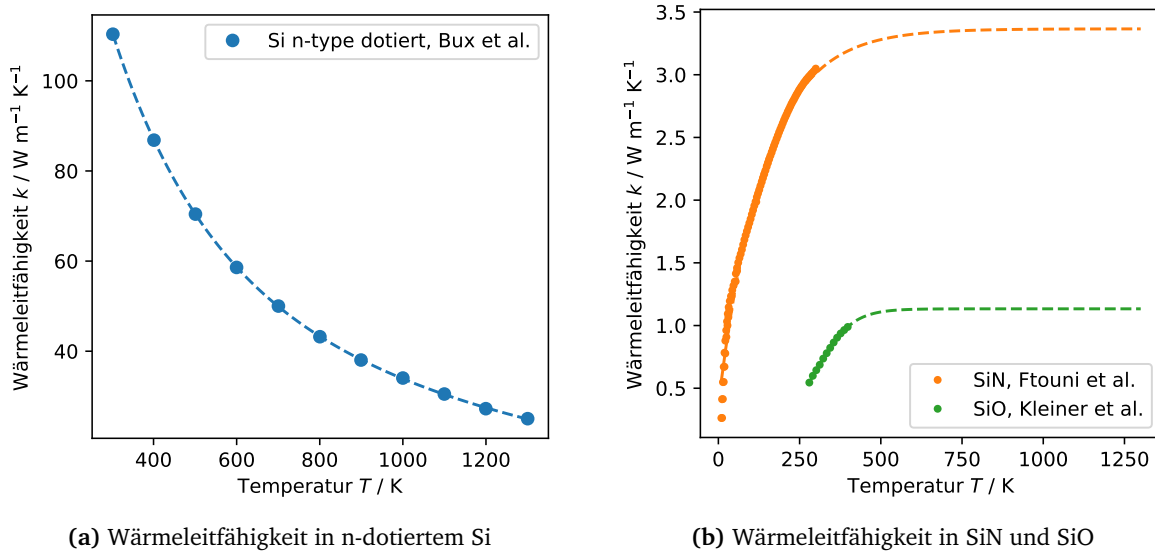
(c) Überlagerung des SE- und EBSD-Bildes auf Probe 20f an Position l6 nach allen durchgeführten Experimenten



(d) Überlagerung des SE- und EBSD-Bildes auf Probe 29e an Position l6 nach 15 min auf 650°C und  $3 \text{ Ma cm}^{-2}$

**Abbildung B.5.:** EBSD-Messungen am Übergang von Leiterbahn zu Kontaktpad an zwei Beispielen. Gezeigt sind die farbcodierten Orientierungen in x-Richtung der Ferrite. Es ist kein Unterschied bei den abnormal gewachsen Körnern in Kontakt und Leiterbahn erkennbar.

## C. Anpassung der Materialparameter



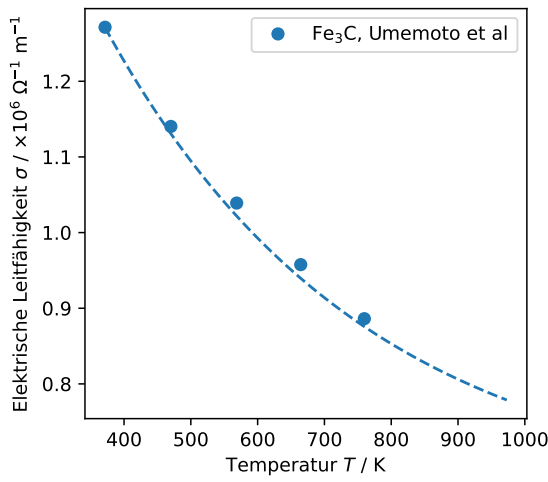
**Abbildung C.1.:** Anpassung analytischer Kurven an die Messdaten unterschiedlicher Materialparameter aus der Literatur. Die angepassten Funktionen dienen als Grundlage für die Finite-Elemente-Simulationen.

Um die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter in Finite-Elemente-Simulationen der Proben Temperaturen zu berücksichtigen, wurden analytische Kurven an Messdaten aus der Literatur angepasst, sofern sich keine Funktionsangaben finden ließen. Waren verschiedene Anpassungen möglich, wurde immer die gewählt, die zu einer erhöhten Jouleschen Wärme führt, um den schlechtest möglichen Fall abzubilden.

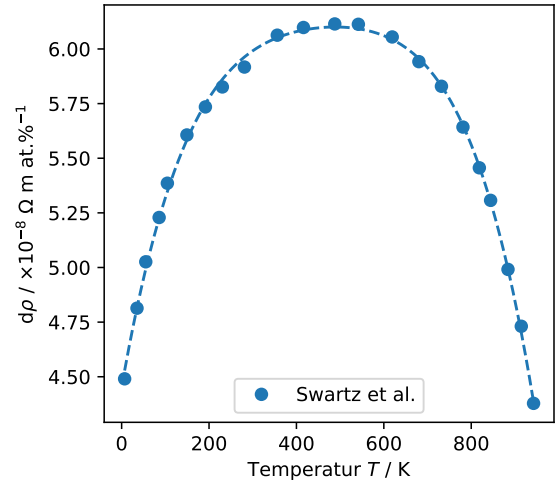
Für Silizium ergab sich so aus den Daten von Bux et al. [154] eine temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit  $k(T)$  der Form

$$k(T) = 82,05123 \cdot \exp\left(-\frac{T}{897,28615}\right) + 194,12 \cdot \exp\left(-\frac{T}{211,42514}\right) + 5,25776. \quad (\text{C.1})$$

Der Funktionsverlauf ist mit den der Veröffentlichung entnommenen Daten in Abbildung C.1a gezeigt.



(a) Anpassung elektrische Leitfähigkeit Zementit



(b) Verlauf des elektrischen Widerstands in Fe mit der Temperatur pro at.% C

**Abbildung C.2.:** Anpassung einer analytische Kurve an den Verlauf von Messdaten der elektrischen Leitfähigkeit für Zementit, sowie an die Veränderung des elektrischen Widerstands im Fe bei Erhöhung des C-Gehaltes.

Für SiN folgte aus den Daten von Ftouni et al. [155] für verspannte, 100 nm dicke SiN Schichten eine temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von

$$k(T) = -2,99461 \cdot \exp\left(-\frac{T}{140,69243}\right) + 3,3658, \quad (\text{C.2})$$

die entsprechende Anpassung findet sich in Abbildung C.1b zusammen mit der Anpassung für SiO-Schichten an die Daten von Kleiner et al. [156], die der Gleichung

$$k(T) = 1,13322 - \frac{0,96287}{1 + \exp\left(\frac{T-303,71382}{54,06569}\right)} \quad (\text{C.3})$$

folgen.

Aus der Anpassung an die Daten der elektrischen Leitfähigkeit des  $\text{Fe}_3\text{C}$ , veröffentlicht von Umemoto et al. [153] folgt die Gleichung

$$\sigma(T) = 1631060 \cdot \exp\left(-\frac{T}{386,85245}\right) + 646857,59576. \quad (\text{C.4})$$

Der Verlauf wird zur Berechnung des elektrischen Widerstands aus dem Kehrwert und zur Abschätzung der thermischen Leitfähigkeit verwendet.

Die Anpassung an die Daten von Swartz et al. zur Veränderung des elektrischen Widerstands im Fe mit der Temperatur in Abhängigkeit der C-Konzentration ist in Abbildung C.2b gezeigt. Die angepasste Kurve folgt der Funktion

$$\Delta\rho = (4,45 + 0,01T - 3,13 \cdot 10^5 T^2 + 4,14 \cdot 10^{-8} T^3 - 2,23 \cdot 10^{-11} T^4) \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}/\text{at}\%_{\text{C}}. \quad (\text{C.5})$$





# Abbildungsverzeichnis

1.1. Übersicht über Prozesstemperatur und elektrische Stromdichte in verschiedenen Veröffentlichungen . . . . .	4
2.1. Phasendiagramm des Eisen-Kohlenstoff-Systems . . . . .	7
2.2. Löslichkeit von C in Fe in Abhängigkeit von T . . . . .	8
2.3. Verlauf temperaturabhängiger Materialparameter nach Literaturwerten . . . . .	22
3.1. Skizze der Probengeometrie . . . . .	26
3.2. Beispielhafte Umrechnung einer EDX-Map in ein eindimensionales Messsignal . . . . .	29
3.3. Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers . . . . .	31
3.4. Vergleich des Röntgenenergiespektrums mit und ohne Fluoreszenz. . . . .	31
3.5. Elektromigrationskontaktierung . . . . .	33
3.6. Schaltskizze des Elektromigrationsaufbaus . . . . .	33
3.7. Geometrie und Netz der Finite-Elemente-Simulationen . . . . .	35
4.1. Vergleich der Mikrostrukturabbildung in unterschiedlichen Mikroskopen . . . . .	37
4.2. STEM-EELS Messung über einen Ferrit-Carbid-Übergang . . . . .	38
4.3. Querschnitts-TEM-Aufnahmen der Eischichten . . . . .	38
4.4. Mikrostrukturevolution unter Temperatureinfluss . . . . .	40
4.5. Quantitative Auswertung des Kornwachstums ohne Feldeinfluss . . . . .	41
4.6. Einfluss der Auslagerungsdauer . . . . .	42
4.7. Vergleich der normalisierten Korngrößen . . . . .	43
4.8. Auftragung der Korndurchmesser gegen die C-Löslichkeit sowie Auftragung nach Gleichung 2.9 . . . . .	45
4.9. Abschätzung der Kohlenstoffkonzentrationen der Proben . . . . .	47
4.10. Änderungen in Diffraktogrammen durch Temperaturbehandlung . . . . .	48
4.11. Exemplarische Polfiguren des Schichtsystems . . . . .	49
4.12. Änderungen der Gitterkonstanten und des c/a-Verhältnisses mit der Auslagerungstemperatur . . . . .	50
4.13. Änderung des Einheitszellvolumens mit der Auslagerungstemperatur . . . . .	51
4.14. Abschätzung der intrinsischen Spannungen gegen die Temperatur . . . . .	53
4.15. Vergleich der gemessenen in-plane-Gitterkonstanten mit aus out-of-plane Werten zurückgerechneten . . . . .	54
4.16. Berechnete elastische Energien für unterschiedliche Texturen und Schichtdicken . . . . .	55
5.1. Stromdichteverteilungen in Pad und Leiterbahn . . . . .	59
5.2. Simulierter Temperaturverlauf . . . . .	60
5.3. Maximaltemperaturen aus FE-Simulationen bei verschiedenen Stromdichten und Substrattemperaturen . . . . .	60

5.4. Elektr. Widerstand gegen die Temperatur in Simulation und Experiment . . . .	62
5.5. Elektrischer Widerstand beim Versagen der Leiterbahn . . . . .	63
5.6. Elektrische Widerstände im Experiment gegen T . . . . .	64
5.7. Qualitative EDX-C-Profile in Abhängigkeit von $j$ und $t$ . . . . .	66
5.8. EDX-C Signal in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	68
5.9. Beispiel für veränderte Mikrostruktur durch hohe Stromdichten . . . . .	70
5.10. Zeitentwicklung in einer einzelnen Leiterbahn . . . . .	71
5.11. Entwicklung der Phasen über die Zeit . . . . .	72
5.12. Wachstum eines einzelnen abnormal wachsenden Korns . . . . .	73
5.13. Zeitentwicklung bei gleichen $j, T$ und C-Konzentration bei unterschiedlichen Leiterbahnen . . . . .	74
5.14. Veränderung innerhalb großer Strukturen nach ihrer Bildung . . . . .	75
5.15. Einfluss der Temperatur auf die Mikrostrukturänderungen . . . . .	77
5.16. Beispielhafte Mikrostrukturänderung durch Strom mit steigender Stromdichte .	78
5.17. Vergleichsaufnahmen zum Einfluss der C-Konzentration . . . . .	79
5.18. Änderungen am Übergang zu den Kontaktpads durch Stromfluss . . . . .	81
5.19. Mikrostrukturänderungen bei Umkehr der Stromrichtung . . . . .	82
5.20. EBSD-Phasenbild nach Wechsel der Polung . . . . .	83
5.21. Übersichtsbild einer Leiterbahn mit blockierendem Korn . . . . .	84
5.22. Blockierende Körner und zugehöriges EBSD-Phasenbild . . . . .	84
5.23. Kein abnormales Kornwachstum bei niedrigeren Temperaturen . . . . .	85
5.24. Keine Gefügeänderung nach Stromdichtenerhöhung . . . . .	86
5.25. Inverse Polfiguren der großen Körner in Probe 31d an l6 . . . . .	87
5.26. Auswahl eines Ferritkorns . . . . .	88
5.27. Eisen-Emig . . . . .	89
5.28. Querschnitte der Probe 34 nach Langzeitmessungen zeigen Abbau- und An- sammelungspositionen des Fe . . . . .	90
5.29. Mikrographien einiger Langzeitexperimente . . . . .	92
5.30. Unterschiedliche Arten von zerstörten Leiterbahnen . . . . .	94
6.1. Korngrößenverteilungen der in starken Magnetfeldern ausgelagerten Proben . .	98
6.2. CBS-Aufnahmen des abnormalen Kornwachstums in Probe 26-1 . . . . .	100
6.3. Polfiguren auf Proben der im Magnetfeld ausgelagerten Serie . . . . .	102
6.4. EBSD-Messungen auf den abnormal gewachsenen Körnern der Probe 26-1 . . .	103
6.5. Inverse Polfiguren aus EBSD- und Röntgenmessungen . . . . .	104
7.1. Nachweisbare C-Kontamination durch EBSD-Messungen . . . . .	107
7.2. Korrelation zwischen Artefakten in der Langzeitmessung und den Bildpositionen	108
7.3. Vorschlag eines Fe-Emig-Mechanismus . . . . .	109
7.4. Einfluss der Probengeometrie auf die C-Stromdichte . . . . .	112
7.5. C-Flussdichte an verschiedenen Stellen der Leiterbahn . . . . .	113
7.6. Skizze einer Mikrostrukturaufnahme zur Veranschaulichung der Abnahme der Diffusionspfade . . . . .	114
7.7. Einzelne Migrationspfade vor einem Carbidekorn lassen direkt die Flussdiver- genzen erkennen . . . . .	115

7.8. Skizze zur Abhängigkeit der Triebkraft vom KG-Winkel . . . . .	116
7.9. Anstieg im C-Signal vor Divergenzen in der Korngrenzdicke . . . . .	118
7.10. Abstand zwischen dem Anstieg im EDX-C-Signal und dem Auftreten von Tandemkörnern . . . . .	119
7.11. Berechnete temperaturabhängige Leerstellen- und Leerstellen-C-Komplex-Konzentration . . . . .	120
7.12. Carbide im Bereich hoher C-Konzentration vor blockierenden Bereichen . . . . .	122
7.13. Skizzierte Entwicklung eines einzelnen Tandemkorns . . . . .	124
7.14. Schwellenwerte in Abhängigkeit von Teilchenflussdicke und C-Konzentration der Probe . . . . .	127
7.15. Unterschied in C-Teilchenstromdicke in $\text{Fe}_3\text{C}$ und Fe . . . . .	128
7.16. Berechnete Zeit, in der das C-Niveau in der Leiterbahn auf die Löslichkeit in Ferrit abfällt . . . . .	134
7.17. Hinweise auf C-Verlust bei langen Zeiten auf hoher Temperatur . . . . .	141
7.18. Zu Abb. 7.17 gehörige EDX-Messungen . . . . .	142
7.19. Keine Veränderung in der Korngröße an Position l0 nach Abschluss der Emig . . . . .	147
7.20. Quantitative Kornanalyse an 34b und 34c . . . . .	148
7.21. Kornverteilung der Probe 34b an Position l0 mit bimodalem Fit . . . . .	149
7.22. Berechnete, durch Joulesche Wärme verursachte Spannungen . . . . .	152
A.1. Berechnung des richtungsabhängigen biaxialen Moduls und der Poissonzahl. . . . .	165
B.1. Vollständige Probengeometrie . . . . .	169
B.2. Kleine Veränderungen durch $1 \text{ MA cm}^{-2}$ bei $600^\circ\text{C}$ . . . . .	170
B.3. Inverse Polfiguren der Probe 24c an Position l6 nach verschiedenen Bestromungszeiten . . . . .	171
B.4. IPFs aus EBSD Messungen an verschiedenen Leiterbahnen . . . . .	172
B.5. Orientierung der in das Kontaktpad hinein wachsenden Körner . . . . .	174
C.1. Angepasste Kurvenverläufe für temperaturabhängige Materialparameter . . . . .	175
C.2. Anpassung elektrische Leitfähigkeit Zementit . . . . .	176

## Tabellenverzeichnis

2.1. Literaturangaben zu temperaturabhängigen Materialparametern . . . . .	21
3.1. Koordinaten der systematischen Aufnahme von Mikrographien . . . . .	27
3.2. Kritische Anregungsenergien . . . . .	28
4.1. Targetkonfiguration Probenserie 17 . . . . .	39

5.1. Auflistung der in Elektromigrationsexperimenten verwendeten Proben. Die Einträge sind sortiert nach Substrattemperatur und elektrischer Stromdichte. . . .	58
5.2. Proben in denen Fe-Emig beobachtet wurde . . . . .	91
6.1. Proben zur Temperaturbehandlung im magnetischen Feld . . . . .	97
7.1. Vergleich der berechneten effektiven Ladung mit der Literatur . . . . .	118
7.2. Abgleich der berechneten Verarmungszeit mit experimentellen Werten . . . .	131
7.3. Proben- und Messparameter, aus denen die Verarmungsrechnungen durchgeführt wurden . . . . .	134
7.4. Vergleich des entfernten C-Anteils mit dem Ursprünglichen . . . . .	139
7.5. Durch den Strom induzierte Magnetfelder . . . . .	154
A.1. Richtungsabhängige $M$ und $v$ für ausgewählte kristallographische Richtungen .	164
B.1. Literaturangaben und Werte für den Plot in Abbildung 1.1. . . . .	173

## Literaturverzeichnis

- [1] K. Lu. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 16(4):161–221, 1996.
- [2] R. G. Reddy. Processing of nanoscale materials. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 5(121):133, 2003.
- [3] Y. Estrin and A. Vinogradov. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. *Acta Materialia*, 61(3):782–817, 2013.
- [4] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1):1–184, 2001.
- [5] Y. Z. Chen, A. Herz, Y. J. Li, C. Borchers, P. Choi, D. Raabe, and R. Kirchheim. Nanocrystalline Fe–C alloys produced by ball milling of iron and graphite. *Acta Materialia*, 61(9):3172–3185, 2013.
- [6] A. Eskandari. Effect of high energy ball milling on compressibility and sintering behavior of alumina nanoparticles. *Ceramics International*, page 6, 2012.
- [7] J. Paeger. Prozesswärme Industrie - Energieverbrauch Energieeffizienz, August 2018.
- [8] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, and M. Herrmann. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments: FAST/SPS: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7):830–849, 2014.
- [9] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11):3556–3559, 2010.
- [10] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, and M. Reece. Review of flash sintering: Materials, mechanisms and modelling. *Advances in Applied Ceramics*, 116(1):24–60, 2017.
- [11] T. Skiba, P. Haušild, M. Karlík, K. Vanmeensel, and J. Vleugels. Mechanical properties of spark plasma sintered FeAl intermetallics. *Intermetallics*, 18(7):1410–1414, 2010.
- [12] B. McWilliams, J. Yu, and F. Kellogg. Sintering aluminum alloy powder using direct current electric fields at room temperature in seconds. *Journal of Materials Science*, 53(12):9297–9304, 2018.
- [13] Z. A. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(1):1–19, 2011.

- [14] V. Psyk, D. Risch, B. L. Kinsey, A. E. Tekkaya, and M. Kleiner. Electromagnetic forming—A review. *Journal of Materials Processing Technology*, page 43, 2011.
- [15] R. Raj, M. Cologna, and John S. C. Francis. Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(7):1941–1965, 2011.
- [16] R. Castro and K. Van Benthem. *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*, volume 35. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] Y. V. Batygin, S. F. Golovashchenko, and A. V. Gnatov. Pulsed electromagnetic attraction of sheet metals – Fundamentals and perspective applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(3):444–452, 2013.
- [18] S. Rivoirard. High Steady Magnetic Field Processing of Functional Magnetic Materials. *JOM*, 65(7):901–909, 2013.
- [19] O. Guillon, C. Elsässer, O. Gutfleisch, J. Janek, S. Korte-Kerzel, D. Raabe, and C. A. Volkert. Manipulation of matter by electric and magnetic fields: Toward novel synthesis and processing routes of inorganic materials. *Materials Today*, 21(5):527–536, 2018.
- [20] G. S. Rohrer, M. Affatigato, M. Backhaus, R. K. Bordia, H. M. Chan, S. Curtarolo, A. Demkov, J. N. Eckstein, K. T. Faber, J. E. Garay, Y. Gogotsi, L. Huang, L. E. Jones, S. V. Kalinin, R. J. Lad, C. G. Levi, J. Levy, J.-P. Maria, L. Mattos, A. Navrotsky, N. Orlovskaya, C. Pantano, J. F. Stebbins, T. S. Sudarshan, T. Tani, and K. S. Weil. Challenges in Ceramic Science: A Report from the Workshop on Emerging Research Areas in Ceramic Science. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(12):3699–3712, 2012.
- [21] R. Smoluchowski and R. W. Turner. Influence of Magnetic Field on Recrystallization. *Journal of Applied Physics*, 20(8):745–746, 1949.
- [22] N. Masahashi, M. Matsuo, and K. Watanabe. Development of preferred orientation in annealing of Fe–3.25%Si in a high magnetic field. *Journal of Materials Research*, 13(2):457–461, 1998.
- [23] S. Asai, K.-S. Sassa, and M. Tahashi. Crystal orientation of non-magnetic materials by imposition of a high magnetic field. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(5):455–460, 2003.
- [24] D. Stadler, T. Brede, D. Schwarzbach, F. Maccari, T. Fischer, O. Gutfleisch, C. A. Volkert, and S. Mathur. Anisotropy control in magnetic nanostructures through field-assisted chemical vapor deposition. *Nanoscale Advances*, 1(11):4290–4295, 2019.
- [25] D. Stadler, D. N. Mueller, T. Brede, T. Duchoň, T. Fischer, A. Sarkar, M. Giesen, C. M. Schneider, C. A. Volkert, and S. Mathur. Magnetic Field-Assisted Chemical Vapor Deposition of Iron Oxide Thin Films: Influence of Field–Matter Interactions on Phase Composition and Morphology. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(20):6253–6259, 2019.

- [26] R. Backofen and A. Voigt. Magnetically induced/enhanced coarsening in thin films. *Physical Review Materials*, 4(2):023404, 2020.
- [27] T. Watanabe, Y. Suzuki, S. Tanii, and H. Oikawa. The effects of magnetic annealing on recrystallization and grain-boundary character distribution (GBCD) in iron–cobalt alloy polycrystals. *Philosophical Magazine Letters*, 62(1):9–17, 1990.
- [28] C. S. He, Y. D. Zhang, X. Zhao, L. Zuo, J. C. He, K. Watanabe, T. Zhang, G. Nishijima, and C. Esling. Effects of a High Magnetic Field on Microstructure and Texture Evolution in a Cold-rolled Interstitial-Free (IF) Steel Sheet during Annealing. *Advanced Engineering Materials*, 5(8):579–583, 2003.
- [29] H. Conrad, Z. Guo, and A. F. Sprecher. Effect of an electric field on the recovery and recrystallization of Al and Cu. *Scripta Metallurgica*, 23(6):821–823, 1989.
- [30] H. Conrad. Enhanced Phenomena in Metals with Electric and Magnetic Fields: I Electric Fields. *Materials Transactions*, 46(6):1083–1087, 2005.
- [31] Z. C. Hu, Y. D. Zhang, X. Zhao, L. Zuo, and C. Esling. Electric Field Annealing on 3104 Aluminum Alloy Sheets: Evolution of Microstructure and Texture. *Solid State Phenomena*, 105:169–174, 2005.
- [32] H. Conrad. Electroplasticity in metals and ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 287(2):276–287, 2000.
- [33] F. Maccari, D. Y. Karpenkov, E. Semenova, A. Y. Karpenkov, I. A. Radulov, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch. Accelerated crystallization and phase formation in Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> by electric current assisted annealing technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 836:155338, 2020.
- [34] A. Rahnama and R. S. Qin. Electropulse-induced microstructural evolution in a ferritic–pearlitic 0.14% C steel. *Scripta Materialia*, 96:17–20, 2015.
- [35] C. Wu, Y. Zhao, X. Xu, P. Yin, and X. Qiu. Electropulse-induced laminated structures in a ferritic–pearlitic 35CrMo steel. *Scripta Materialia*, 165:6–9, 2019.
- [36] L. Jianming, L. Shengli, L. Jin, and L. Hantong. Modification of solidification structure by pulse electric discharging. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31(12):1691–1694, 1994.
- [37] W. Wu, S. H. Brongersma, M. Van Hove, and K. Maex. Influence of surface and grain-boundary scattering on the resistivity of copper in reduced dimensions. *Applied Physics Letters*, 84(15):2838–2840, 2004.
- [38] A. F. Mayadas and M. Shatzkes. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: The Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces. *Physical Review B*, 1(4):1382–1389, 1970.
- [39] P. S. Ho and T. Kwok. Electromigration in metals. *Reports on Progress in Physics*, 52(3):301, 1989.

- [40] D.G. Pierce and P.G. Brusius. Electromigration: A review. *Microelectronics Reliability*, 37(7):1053–1072, 1997.
- [41] C. S. Hau-Riege. An introduction to Cu electromigration. *Microelectronics Reliability*, 44(2):195–205, 2004.
- [42] C. Hu, J. Kelly, H. Huang, K. Motoyama, H. Shobha, Y. Ostrovski, J. H. Chen, R. Patlolla, B. Peethala, P. Adusumilli, T. Spooner, R. Quon, L. M. Gignac, C. Breslin, G. Lian, M. Ali, J. Benedict, X. S. Lin, S. Smith, V. Kamineni, X. Zhang, F. Mont, S. Siddiqui, and F. Baumann. Future on-chip interconnect metallization and electromigration. In *2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, pages 4F.1–1–4F.1–6, 2018.
- [43] H. Zahedmanesh, O. V. Pedreira, C. Wilson, Z. Tókei, and K. Croes. Copper Electromigration; Prediction of Scaling Limits. *IEEE IITC/MAM*, 2019.
- [44] J. Lombardo, S. Collienne, A. Petrillo, E. Fourneau, N. D. Nguyen, and A. V. Silhanek. Electromigration-induced resistance switching in indented Al microstrips. *New Journal of Physics*, 21(11):113015, 2019.
- [45] X. D. A. Baumans, J. Lombardo, J. Brisbois, G. Shaw, V. S. Zharinov, G. He, H. Yu, J. Yuan, B. Zhu, K. Jin, R. B. G. Kramer, J. Van de Vondel, and A. V. Silhanek. Healing Effect of Controlled Anti-Electromigration on Conventional and High-Tc Superconducting Nanowires. *Small*, 13(26):1700384, 2017.
- [46] M. Saka and R. Ueda. Formation of Metallic Nanowires by Utilizing Electromigration. *Journal of Materials Research*, 20(10):2712–2718, 2005.
- [47] J. M. Baik, S. J. Lee, and M. Moskovits. Polarized Surface-Enhanced Raman Spectroscopy from Molecules Adsorbed in Nano-Gaps Produced by Electromigration in Silver Nanowires. *Nano Letters*, 9(2):672–676, 2009.
- [48] T. R. Malow and C. C. Koch. Mechanical properties, ductility, and grain size of nanocrystalline iron produced by mechanical attrition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(9):2285–2295, 1998.
- [49] H. K. D. H. Bhadeshia. Bulk nanocrystalline steel. *Ironmaking & Steelmaking*, 32(5):405–410, 2005.
- [50] A. Weck, C. W. Sinclair, C. P. Scott, and C. Maunder. Supersaturated  $\alpha$ -iron in vapour-deposited Fe–C thin films. *Journal of Materials Science*, 47(19):6939–6947, 2012.
- [51] C. Borchers, C. Garve, M. Tiegel, M. Deutges, A. Herz, K. Edalati, R. Pippan, Z. Horita, and R. Kirchheim. Nanocrystalline steel obtained by mechanical alloying of iron and graphite subsequently compacted by high-pressure torsion. *Acta Materialia*, 97:207–215, 2015.
- [52] R. Kirchheim. Grain coarsening inhibited by solute segregation. *Acta Materialia*, 50(2):413–419, 2002.



- [53] R. Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation I. Theoretical background. *Acta Materialia*, 55(15):5129–5138, 2007.
- [54] R. Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation II. Experimental evidence and consequences. *Acta Materialia*, 55(15):5139–5148, 2007.
- [55] H. Okamoto. The C-Fe (carbon-iron) system. *Journal of Phase Equilibria*, 13(5):543–565, 1992.
- [56] R. W. G. Wyckoff. Iron-alpha. *Crystal Structures*, 1(2):7–83, 1963.
- [57] G. K. Williamson and R. E. Smallman. X-ray evidence for the interstitial position of carbon in  $\alpha$ -iron. *Acta Crystallographica*, 6(4):361–362, 1953.
- [58] H. J. Goldschmidt. Interplanar spacings of carbides in steels. *Metallurgia*, 40(103), 1949.
- [59] W. L. Fink and E. D. M. Campbell. *Influence of Heat Treatment and Carbon Content on the Structure of Pure Iron Carbon Alloys*. University of Michigan, 1926.
- [60] F. Wever. Zur Konstitution des technischen Eisens. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30(15-16):376–382, 1924.
- [61] H. Lipson and N. J. Petch. The crystal structure of cementite,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . *J. Iron Steel Institute*, 1940.
- [62] H. L. Yakel. Crystal structures of stable and metastable iron-containing carbides. *International Metals Reviews*, 30(1):17–44, 1985.
- [63] E. J. Fasiska and G. A. Jeffrey. On the cementite structure. *Acta Crystallographica*, 19(3):463–471, 1965.
- [64] M. D. Merz and S. D. Dahlgren. Tempering behavior of iron-carbon sputter deposits with 0 to 5 wt pct C. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(11):3123–3127, 1971.
- [65] C. V. Thompson. Grain Growth in Thin Films. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 20:245–68, 1990.
- [66] C. V. Thompson. Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films. *Annual Review of Materials Science*, 30(1):159–190, 2000.
- [67] J. Greiser, D. Müller, P. Müllner, C. V. Thompson, and E. Arzt. Growth of giant grains in silver thin films. *Growth of giant grains in silver thin films*, 41(7):709–714, 1999.
- [68] J. E. Palmer, C. V. Thompson, and Henry I. Smith. Grain growth and grain size distributions in thin germanium films. *Journal of Applied Physics*, 62(6):2492–2497, 1987.
- [69] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Elsevier, 2001.

- [70] J. E. Taylor and J. W. Cahn. Theory of orientation textures due to surface energy anisotropies. *Journal of Electronic Materials*, 17(5):443–445, 1988.
- [71] M. Uwaha. Equilibrium Crystal Shapes on a Flat Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26(9R):1592, 1987.
- [72] W. L. Winterbottom. Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate. *Acta Metallurgica*, 15(2):303–310, 1967.
- [73] B. Lewis and J. C. Anderson. Nucleation and growth of thin films. *Academic Press*, 1978.
- [74] H. V. Atkinson. Theories of normal grain growth in pure single phase systems. *Acta Metallurgica*, 1988.
- [75] F. J. Humphreys and M. Hatherly. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier, 2012.
- [76] J. Stavans. The evolution of cellular structures. *Reports on Progress in Physics*, 56(6):733–789, 1993.
- [77] W. Fayad, C. V. Thompson, and H. J. Frost. Steady-state grain-size distributions resulting from grain growth in two dimensions. *Scripta Materialia*, 40(10):1199–1204, 1999.
- [78] J. Sanchez, D. A. Smith, N. DeLanerolle, and TMS Electronic Device Materials Committee. *Microstructural Science for Thin Film Metallizations in Electronic Applications: Proceedings of the Topical Symposium Held at the Annual Meeting of the Minerals, Metals & Materials Society*. TMS, Warrendale, Pa, 1988.
- [79] D. P. Tracy, D. B. Knorr, and K. P. Rodbell. Texture in multilayer metallization structures. *Journal of Applied Physics*, 76(5):2671–2680, 1994.
- [80] E. M. Zielinski, R. P. Vinci, and J. C. Bravman. Effects of barrier layer and annealing on abnormal grain growth in copper thin films. *Journal of Applied Physics*, 76(8):4516–4523, 1994.
- [81] P. A. Beck. Effect of a dispersed phase on grain growth in Al-Mn alloys. *Discussion, Institute of Metals Division*, page 310, 1949.
- [82] H. J. Frost, C. V. Thompson, and D. T. Walton. Simulation of thin film grain structures—I. Grain growth stagnation. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(8):1455–1462, 1990.
- [83] W. W. Mullins. The effect of thermal grooving on grain boundary motion. *Acta Metallurgica*, 6(6):414–427, 1958.
- [84] S. J. Townsend and C. S. Nichols. The Geometry of Grain Disappearance in Thin Polycrystalline Films. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 343, 1994.

- [85] W. D. Nix. Mechanical properties of thin films. *Metallurgical Transactions A*, 20(11):2217, 1989.
- [86] C. V. Thompson and R. Carel. Texture development in polycrystalline thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 32(3):211–219, 1995.
- [87] C. V. Thompson and R. Carel. Stress and grain growth in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44(5):657–673, 1996.
- [88] K. M. Knowles. The Biaxial Moduli of Cubic Materials Subjected to an Equi-biaxial Elastic Strain. *Journal of Elasticity*, 124(1):1–25, 2016.
- [89] J. A. Floro, C. V. Thompson, R. Carel, and P. D. Bristowe. Competition between strain and interface energy during epitaxial grain growth in Ag films on Ni(001). *Journal of Materials Research*, 9(9):2411–2424, 1994.
- [90] J. E. Sanchez and E. Arzt. Effects of grain orientation on hillock formation and grain growth in aluminum films on silicon substrates. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27(3):285–290, 1992.
- [91] C. V. Thompson. Texture evolution during grain growth in polycrystalline films. *Texture evolution during grain growth in polycrystalline films*, 28(2):167–172, 1993.
- [92] E. M. Zielinski, R. P. Vinci, and J. C. Bravman. The influence of strain energy on abnormal grain growth in copper thin films. *Applied Physics Letters*, 67(8):1078–1080, 1995.
- [93] C. V. Thompson and H. I. Smith. Surface-energy-driven secondary grain growth in ultrathin ( $<100$  nm) films of silicon. *Applied Physics Letters*, 44(6):603–605, 1984.
- [94] A. Gangulee and F. M. D'Heurle. Anomalous large grains in alloyed aluminum thin films I. Secondary grain growth in aluminum-copper films. *Thin Solid Films*, 12(2):399–402, 1972.
- [95] H. P. Longworth and C. V. Thompson. Abnormal grain growth in aluminum alloy thin films. *Journal of Applied Physics*, 69(7):3929–3940, 1991.
- [96] D. Weiss, P. Mullner, C. V. Thompson, and E. Arzt. Grain growth in dispersion hardened copper films. *ICGG-3: Third International Conference on Grain Growth*, pages 537–542, 1998.
- [97] C. V. Thompson. Secondary grain growth in thin films of semiconductors: Theoretical aspects. *Journal of Applied Physics*, 58(2):763–772, 1985.
- [98] H.-J. Kim and C. V. Thompson. The effects of dopants on surface-energy-driven secondary grain growth in silicon films. *Journal of Applied Physics*, 67(2):757–767, 1990.
- [99] S. Ohsaki, K. Hono, H. Hidaka, and S. Takaki. Characterization of nanocrystalline ferrite produced by mechanical milling of pearlitic steel. *Scripta Materialia*, 52(4):271–276, 2005.

- [100] X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki, and K. Hono. Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 60(12):1056–1061, 2009.
- [101] J. W. Gibbs. *Works of J. W. Gibbs, I.* Longmans, Green and Co, New York, 1928.
- [102] B. Färber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, and R. Kirchheim. Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni–3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP). *Acta Materialia*, 48(3):789–796, 2000.
- [103] E. D. Hondros and N. P. Allen. The influence of phosphorus in dilute solid solution on the absolute surface and grain boundary energies of iron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 286(1407):479–498, 1965.
- [104] T. A. Roth. The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel. *Materials Science and Engineering*, 18(2):183–192, 1975.
- [105] P. Lejček and S. Hofmann. Grain boundary segregation diagrams of  $\alpha$ -iron. *Interface Science*, 1(2):163–174, 1993.
- [106] R. Kirchheim. E-Mail: "Diskussionsbedarf bezüglich Kornwachstum und Segregation", April 2020.
- [107] A. Ishii, S. Ogata, H. Kimizuka, and J. Li. Adaptive-boost molecular dynamics simulation of carbon diffusion in iron. *Physical Review B*, 85(6):064303, February 2012.
- [108] H. Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [109] R. O’Hayre. *Materials Kinetics Fundamentals*. Wiley, 2015.
- [110] R. B. McLellan and M. L. Wasz. Carbon diffusivity in B.C.C. iron. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(5):583–586, 1993.
- [111] E. Budke, C. Herzig, and H. Wever. Volume and grain boundary diffusion of  $^{14}\text{C}$  in  $\alpha$ -Fe. *physica status solidi (a)*, 127(1):87–101, 1991.
- [112] S. Z. Bokstein, M. A. Gubareva, I. E. Kontorovich, and L. M. Moroz. Peculiarities of the diffusion of carbon in iron. *Metal Science and Heat Treatment of Metals*, 3(1-2):6–9, 1961.
- [113] S. M. Teus, V. F. Mazanko, J. M. Olive, and V. G. Gavriljuk. Grain boundary migration of substitutional and interstitial atoms in  $\alpha$ -iron. *Acta Materialia*, 69:105–113, 2014.
- [114] Y. Mishin and C. Herzig. Grain boundary diffusion: Recent progress and future research. *Materials Science and Engineering: A*, 260(1-2):55–71, 1999.

- [115] B. Bokstein and I. Razumovski. Grain Boundary Diffusion and Segregation in Interstitial Solid Solutions Based on BCC Transition Metals: Carbon in Niobium. *Interface Science*, 11:41–49, 2003.
- [116] M. Gerardin. De l'action de la pile sur les sels de potasse et de soude et sur les alliages soumis la fusion ignée. *CR Acad. Sci. Paris*, 53:727, 1861.
- [117] S. T. Pai and J. P. Marton. Electromigration in metals. *Canadian Journal of Physics*, 55:103, 1977.
- [118] A. Scorzoni, B. Neri, C. Caprile, and F. Fantini. Electromigration in thin-film interconnection lines: Models, methods and results. *Materials Science Reports*, 7(4-5):143–220, 1991.
- [119] G. L. Baldini, I. De Munari, A. Scorzoni, and F. Fantini. Electromigration in thin-films for microelectronics. *Microelectron. Reliab.*, 33:1779–1805, 1993.
- [120] R. S. Sorbello. Basic Concepts in Electromigration. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 225, 1991.
- [121] V. B. Fiks. On the mechanism of the mobility of ions in metals. *Soviet Physics-Solid State*, 1(1):14–28, 1959.
- [122] H. B. Huntington and A. R. Grone. Current-induced marker motion in gold wires. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 20(1):76–87, 1961.
- [123] I. A. Blech. Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride. *Journal of Applied Physics*, 47(4):1203–1208, 1976.
- [124] R. Kirchheim. Stress and electromigration in Al-lines of integrated circuits. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(2):309–323, 1992.
- [125] P. S. Ho and J. K. Howard. Grain-boundary solute electromigration in polycrystalline films. *Journal of Applied Physics*, 45(8):3229–3233, 1974.
- [126] M. Jongmanns, A. Latz, and D. E. Wolf. Impurity-induced island pinning during electromigration. *EPL (Europhysics Letters)*, 110(1):16001, 2015.
- [127] H. Hering and H. Wever. Elektro-und thermotransport in eisen. *Acta Metallurgica*, 15(2):377–383, 1967.
- [128] I. Ames, F. M. d'Heurle, and R. E. Horstmann. Reduction of Electromigration in Aluminum Films by Copper Doping. *IBM Journal of Research and Development*, 14(4):461–463, 1970.
- [129] F. M. d'Heurle. The effect of copper additions on electromigration in aluminum thin films. *Metallurgical Transactions*, 2(3):683–689, 1971.
- [130] J. R. Lloyd and J. J. Clement. Electromigration damage due to copper depletion in Al/Cu alloy conductors. *Applied Physics Letters*, 69(17):2486–2488, 1996.

- [131] C.-K. Hu, M. B. Small, and P. S. Ho. Electromigration in Al(Cu) two-level structures: Effect of Cu and kinetics of damage formation. *Journal of Applied Physics*, 74(2):969, 1993.
- [132] R. Spolenak, O. Kraft, and E. Arzt. Effects of alloying elements on electromigration. *Microelectronics Reliability*, 38(6-8):1015–1020, 1998.
- [133] C. Witt, C. A. Volkert, and E. Arzt. Electromigration-induced Cu motion and precipitation in bamboo Al–Cu interconnects. *Acta Materialia*, 51(1):49–60, 2003.
- [134] K. Barmak, C. Cabral, K. P. Rodbell, and J. M. E. Harper. On the use of alloying elements for Cu interconnect applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 24(6):2485–2498, 2006.
- [135] J. P. Dekker, C. A. Volkert, E. Arzt, and P. Gumbsch. Alloying Effects on Electromigration Mass Transport. *Physical Review Letters*, 87(3):035901, 2001.
- [136] M. J. Bibby, L. C. Hutchinson, and W. V. Youdelis. Direct electric-field electrotransport of carbon and nitrogen in iron and iron alloys. *Canadian Journal of Physics*, 44(10):2375–2386, 1966.
- [137] E. A. Falquero and W. V. Youdelis. Field dependence of carbon electrotransport in gamma iron. *Canadian Journal of Physics*, 48(17):1984–1990, 1970.
- [138] H. Nakajima and K.-I. Hirano. Electromigration of Carbon in FCC Fe-0.52wt%C Alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 19(7):400–409, 1978.
- [139] T. Okabe and A. G. Guy. Constancy of  $Z^*$  for electrotransport of carbon in austenite. *Metallurgical Transactions*, 4(11):2673–2674, 1973.
- [140] M. J. Bibby and W. V. Youdelis. Hall-field electrotransport of carbon and nitrogen in  $\alpha$  iron. *Canadian Journal of Physics*, 44(10):2363–2374, 1966.
- [141] H. Nakajima and K.-I. Hirano. Electromigration of carbon in A-iron. *Journal of Applied Physics*, 48(5):1793–1796, 1977.
- [142] H. Nakajima and K.-I. Hirano. Temperature dependence of the drift velocity of carbon in A-iron during electromigration. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4819–4820, 1977.
- [143] R. S. Barnes, D. J. Mazey, and A. H. Cottrell. The migration and coalescence of inert gas bubbles in metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 275(1360):47–57, 1963.
- [144] P. S. Ho. Motion of Inclusion Induced by a Direct Current and a Temperature Gradient. *Journal of Applied Physics*, 41(1):64–68, 1970.
- [145] J. Cho, M. R. Gungor, and D. Maroudas. Electromigration-driven motion of morphologically stable voids in metallic thin films: Universal scaling of migration speed with void size. *Applied Physics Letters*, 85(12):2214–2216, 2004.

- [146] Z. Li and N. Chen. Electromigration-driven motion of an elliptical inclusion. *Applied Physics Letters*, 93(5):051908, 2008.
- [147] P. Kuhn, J. Krug, F. Hausser, and A. Voigt. Complex Shape Evolution of Electromigration-Driven Single-Layer Islands. *Physical Review Letters*, 94(16):166105, 2005.
- [148] J. Santoki, A. Mukherjee, D. Schneider, and B. Nestler. Role of conductivity on the electromigration-induced morphological evolution of inclusions in {110}-oriented single crystal metallic thin films. *Journal of Applied Physics*, 126(16):165305, 2019.
- [149] J. Santoki, A. Mukherjee, D. Schneider, and B. Nestler. Effect of conductivity on the electromigration-induced morphological evolution of islands with high symmetries of surface diffusional anisotropy. *Journal of Applied Physics*, 129(2):025110, 2021.
- [150] Q. Ma and Z. Suo. Precipitate drifting and coarsening caused by electromigration. *Journal of Applied Physics*, 74(9):5457–5462, 1993.
- [151] S. K. Theiss and J. A. Prybyla. In Situ Study of Al<sub>2</sub>Cu Precipitate Evolution During Electromigration in Submicron Al Interconnects. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 428, 1996.
- [152] A. Schneider and G. Inden. Carbon diffusion in cementite (Fe<sub>3</sub>C) and hägg carbide (Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>). *Calphad*, 31(1):141–147, 2007.
- [153] M. Umemoto, Z. G. Liu, H. Takaoka, M. Sawakami, K. Tsuchiya, and K. Masuyama. Production of bulk cementite and its characterization. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(8):2127–2131, 2001.
- [154] S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. Dresselhaus, R. B. Kaner, and J.-P. Fleurial. Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material. *Advanced Functional Materials*, 19(15):2445–2452, 2009.
- [155] H. Ftouni, C. Blanc, D. Tainoff, A. D. Fefferman, M. Defoort, K. J. Lulla, J. Richard, E. Collin, and O. Bourgeois. Thermal conductivity of silicon nitride membranes is not sensitive to stress. *Physical Review B*, 92(12):125439, 2015.
- [156] M. B. Kleiner, S. A. Kuhn, and W. Weber. Thermal conductivity measurements of thin silicon dioxide films in integrated circuits. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 43(9):1602–1609, 1996.
- [157] W. Fulkerson, J. P. Moore, and D. L. McElroy. Comparison of the Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Seebeck Coefficient of a High-Purity Iron and an Armco Iron to 1000°C. *Journal of Applied Physics*, 37(7):2639–2653, 1966.
- [158] R. Franz and G. Wiedemann. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik*, 165(8):497–531, 1853.
- [159] H. Wagenblast and S. ARAJS. Electrical Resistivity of Iron-Carbon Alloys. *Journal of Applied Physics*, 39(13):5885–5889, 1968.

- [160] J. C. Swartz and L. J. Cuddy. Electrical resistivities of Fe(C) and Fe(N) solutions between 4 and 1300°K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(3):685–695, 1971.
- [161] A. M. Cantara, M. Zecevic, A. Eghtesad, C. M. Poulin, and M. Knezevic. Predicting elastic anisotropy of dual-phase steels based on crystal mechanics and microstructure. *International Journal of Mechanical Sciences*, 151:639–649, 2019.
- [162] M. C. Tiegel. *Zur Wasserstoff-induzierten Riss- und Blisterbildung in Eisen*. Dissertationsschrift, Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, 2017.
- [163] ARMCO-Eisen. <https://www.chemie.de/lexikon/ARMCO-Eisen.html>.
- [164] H. C. Cheng, T. R. Yew, and L. J. Chen. Interfacial reactions of iron thin films on silicon. *Journal of Applied Physics*, 57(12):5246–5250, 1985.
- [165] M. Roscher. Herstellung und Charakterisierung von dünnen Eisen-Kohlenstoff-Schichten für Elektromigrationsexperimente. Masterarbeit, Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, 2018.
- [166] G. Dehm, J. M. Howe, and J. Zweck, editors. *In-Situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [167] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, and A. Cardona. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, 9(7):676–682, 2012.
- [168] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 2017.
- [169] S. Burgess, J. Sagar, J. Holland, X. Li, and F. Bauer. Ultra-Low kV EDS – A New Approach to Improved Spatial Resolution, Surface Sensitivity, and Light Element Compositional Imaging and Analysis in the SEM. *Microscopy Today*, 25(2):20–29, 2017.
- [170] D. Fruchart, P. Chaudouet, R. Fruchart, A. Rouault, and J. P. Senateur. Etudes structurales de composés de type cémentite: Effet de l’hydrogène sur Fe<sub>3</sub>C suivi par diffraction neutronique. Spectrométrie Mössbauer sur FeCo<sub>2</sub>B et Co<sub>3</sub>B dopés au <sup>57</sup>Fe. *Journal of Solid State Chemistry*, 51(2):246–252, 1984.
- [171] P. M. Giles, M. H. Longenbach, and A. R. Marder. High-Pressure  $A \rightleftharpoons \epsilon$  Martensitic Transformation in Iron. *Journal of Applied Physics*, 42(11):4290–4295, 1971.
- [172] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel, editors. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 3., überarb. aufl edition, 2018.
- [173] M. Steinbrück. Konstruktion und Test eines Probenhalters für ein Rasterlektronenmikroskop zur in-situ Untersuchung der Elektromigration in Eisenlegierungen. Masterarbeit, Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, 2017.



- [174] T. Brede, R. Kirchheim, and C. A. Volkert. Anisotropic grain growth in iron-carbon films at high electric current densities. *Scripta Materialia*, 178:18–23, 2020.
- [175] C. E. Krill, L. Helfen, D. Michels, H. Natter, A. Fitch, O. Masson, and R. Birringer. Size-Dependent Grain-Growth Kinetics Observed in Nanocrystalline Fe. *Physical Review Letters*, 86(5):842–845, 2001.
- [176] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, and M. Scheffler. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. auflage edition, 2013.
- [177] H. Klein. Persönliche Kommunikation.
- [178] WebElements Periodic Table » Iron » the essentials. <https://www.webelements.com/iron/>.
- [179] W. J. Kim, W. Chang, S. B. Qadri, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz. Microwave properties of tetragonally distorted  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 76(9):1185–1187, 2000.
- [180] C. Baubet, P. Tailhades, C. Bonningue, A. Rousset, and Z. Simsa. Influence of tetragonal distortion on magnetic and magneto-optical properties of copper ferrite films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(6):863–867, 2000.
- [181] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, E. Favre-Nicolin, and L. Ranno. Local tetragonal distortion in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  strained thin films probed by x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 70(17):174451, 2004.
- [182] Yu. I. Yuzyuk, R. S. Katiyar, V. A. Alyoshin, I. N. Zakharchenko, D. A. Markov, and E. V. Sviridov. Stress relaxation in heteroepitaxial  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3/(001)\text{MgO}$  thin film studied by micro-raman spectroscopy. *Physical Review B*, 68(10):104104, 2003.
- [183] J. A. Thornton and D. W. Hoffman. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*, 171(1):5–31, 1989.
- [184] P. Becker, P. Scyfried, and H. Siegert. The lattice parameter of highly pure silicon single crystals. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 48(1):17–21, 1982.
- [185] C. J. Smithells, W. F. Gale, and T. C. Totemeier. *Smithells Metals Reference Book*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam ; Boston, 8th ed. / edited by w.f. gale, t.c. totemeier edition, 2004.
- [186] S. Detzler. Spannungs- und Mikrostrukturanalyse in temperaturbehandelten nanokristallinen Eisen-Kohlenstoff-Dünnschichten. Bachelorarbeit, Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Göttingen, 2019.
- [187] G. G. Stoney and C. A. Parsons. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 82(553):172–175, 1909.

- [188] H. Windischmann. Temperature dependence of intrinsic stress in Fe, Si, and AlN prepared by ion beam sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 7(3):2247–2251, 1989.
- [189] B. E. Sundquist. A direct determination of the anisotropy of the surface free energy of solid gold, silver, copper, nickel, and alpha and gamma iron. *Acta Metallurgica*, 12(1):67–86, 1964.
- [190] J. Wang and S.-Q. Wang. Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study. *Surface Science*, 630:216–224, 2014.
- [191] P. Błoński and A. Kiejna. Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface Science*, 601(1):123–133, 2007.
- [192] S. G. Wang, E. K. Tian, and C. W. Lung. Surface energy of arbitrary crystal plane of bcc and fcc metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000.
- [193] P. A. Lee, K. F. Stork, B. L. Maschhoff, K. W. Nebesny, and N. R. Armstrog. Oxide formation on Fe and Ti thin films and on Fe thin films modified with ultrathin layers of Ti. *Surface and Interface Analysis*, 17(1):48–56, 1991.
- [194] T.-C. Lin, G. Seshadri, and J. A. Kelber. A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces. *Applied Surface Science*, 119(1-2):83–92, 1997.
- [195] B. L. Maschhoff and N. R. Armstrong. Thin oxide layers on clean iron surfaces: Formation under vacuum and characterization by photoelectron spectroscopy and electrochemical reactions of probe molecules at the oxide/electrolyte interface. *Langmuir*, 7(4):693–703, 1991.
- [196] T. Frank, C. Chappaz, P. Leduc, L. Arnaud, F. Lorut, S. Moreau, A. Thuair, R. El Farhane, and L. Anghel. Resistance increase due to electromigration induced depletion under TSV. In *2011 International Reliability Physics Symposium*, pages 3F.4.1–3F.4.6, 2011.
- [197] R. Kirchheim and U. Kaeber. Atomistic and computer modeling of metallization failure of integrated circuits by electromigration. *Journal of Applied Physics*, 70(1):172–181, 1991.
- [198] A.T. English, K.L. Tai, and P.A. Turner. Electromigration in conductor stripes under pulsed dc powering. *Applied Physics Letters*, 21(8):397–398, 1972.
- [199] Z. Li, C. L. Bauer, S. Mahajan, and A. G. Milnes. Degradation and subsequent healing by electromigration in Al-1 wt % Si thin films. *Journal of Applied Physics*, 72(5):1821–1832, 1992.
- [200] C.F. Hong, M. Togo, and K. Hoh. Repair of Electromigration-Induced Voids in Aluminum Interconnection by Current Reversal. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(4B):L624, 1993.

- [201] T. Kozlova, M. Rudneva, and H. W. Zandbergen. *In Situ* TEM and STEM studies of reversible electromigration in thin palladium–platinum bridges. *Nanotechnology*, 24(50):505708, 2013.
- [202] M. Kuhfuß. Wachstumsuntersuchungen an Ferrit-Tandemkörnern in Elektromigrationsexperimenten. Bachelorarbeit, Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, 2019.
- [203] S.-K. Lin, Y.-C. Liu, S.-J. Chiu, Y.-T. Liu, and H.-Y. Lee. The electromigration effect revisited: Non-uniform local tensile stress-driven diffusion. *Scientific Reports*, 7(1):1–10, 2017.
- [204] M. J. Attardo and R. Rosenberg. Electromigration Damage in Aluminum Film Conductors. *Journal of Applied Physics*, 41(6):2381–2386, 1970.
- [205] A. Inoue, H. Nitta, and Y. Iijima. Grain boundary self-diffusion in high purity iron. *Acta Materialia*, 55(17):5910–5916, 2007.
- [206] X. Zhang, T. Hickel, J. Rogal, S. Fähler, R. Drautz, and J. Neugebauer. Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe–C alloys: A unified theory based on ab initio simulations. *Acta Materialia*, 99:281–289, 2015.
- [207] S. J. Dillon, M. Tang, W. C. Carter, and M. P. Harmer. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science. *Acta Materialia*, 55(18):6208–6218, 2007.
- [208] S. D. Dahlgren and M. D. Merz. Solid solutions in sputter-deposits of iron with 0 to 5 Wt Pct C. *Metallurgical Transactions*, 2(7):1753–1760, 1971.
- [209] O. A. Pringle, G. J. Long, J. L. Li, W. J. James, F. Grandjean, and G. C. Hadjipanayis. Magnetic properties of a novel iron carbide film, Fe<sub>7</sub> C<sub>3</sub>, formed in a glow discharge. *IEEE Transactions on Magnetics*, 28(5):2862–2864, 1992.
- [210] N. Kazama, N. Heiman, and R. L. White. Magnetic properties of amorphous FeC thin films. *Journal of Applied Physics*, 49(3):1706–1708, 1978.
- [211] I. Jouanny, V. Demange, J. Ghanbaja, and E. Bauer-Grosse. Structural characterization of Fe–C coatings prepared by reactive triode-magnetron sputtering. *Journal of Materials Research*, 25(9):1859–1869, 2010.
- [212] F. M. d’Heurle. Electromigration and failure in electronics: An introduction. *Proceedings of the IEEE*, 59(10):1409–1418, 1971.
- [213] P. Kwapuliński, J. Rasek, and Z. Gierak. Scattering of conductivity electrons on grain boundaries in metals. *physica status solidi (a)*, 107(1):299–304, 1988.
- [214] M. Braunovic and C. W. Haworth. Grain-Boundary Contribution to the Electrical Resistivity of Iron. *Journal of Applied Physics*, 40(9):3459–3464, 1969.
- [215] R. A. Brown. A dislocation model of grain boundary electrical resistivity. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 7(8):1477–1488, 1977.

- [216] C. Borchers, J. Arlt, C. Nowak, F. Gärtner, M. Hammerschmidt, H. Kreye, C.A. Volkert, and R. Kirchheim. Influence of element distribution on mechanical properties in the bonding zone of explosively welded steels. *Scripta Materialia*, 199:113860, 2021.
- [217] C. Borchers and R. Kirchheim. Cold-drawn pearlitic steel wires. *Progress in Materials Science*, 82(Supplement C):405–444, 2016.
- [218] R. Kirchheim. On the solute-defect interaction in the framework of a defactant concept. *International Journal of Materials Research*, 100(4):483–487, 2009.
- [219] T. Kresse, C. Borchers, and R. Kirchheim. Vacancy–carbon complexes in bcc iron: Correlation between carbon content, vacancy concentration and diffusion coefficient. *Scripta Materialia*, 69(9):690–693, 2013.
- [220] T. Kresse, Y. J. Li, T. Boll, C. Borchers, P. Choi, T. Al-Kassab, D. Raabe, and R. Kirchheim. Influence of supersaturated carbon on the diffusion of Ni in ferrite determined by atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 69(5):424–427, 2013.
- [221] R. W. Cahn and P. Haasen, editors. *Physical Metallurgy*. North-Holland, Amsterdam ; New York, 4th, rev. and enhanced ed edition, 1996.
- [222] V. Gairola, P. D. Semalty, and P. N. Ram. Vibrational properties of vacancy in bcc transition metals using embedded atom method potentials. *Pramana*, 80(6):1041–1054, 2013.
- [223] S. M. Kim and W. J. L. Buyers. Vacancy formation energy in iron by positron annihilation. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 8(5):L103–L108, 1978.
- [224] C. Borchers, A. Lehmberg, M. Deutges, J. Čížek, and R. Kirchheim. Effect of annealing on point defect population in cold-drawn pearlitic steel wires. *Scripta Materialia*, 86:17–19, September 2014.
- [225] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. Springer-Verlag, 2013.
- [226] Y. J. Li, P. Choi, C. Borchers, S. Westerkamp, S. Goto, D. Raabe, and R. Kirchheim. Atomic-scale mechanisms of deformation-induced cementite decomposition in pearlite. *Acta Materialia*, 59(10):3965–3977, 2011.
- [227] Y. Du, Y. A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, and F.-Y. Xie. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation. *Materials Science and Engineering: A*, 363(1-2):140–151, 2003.
- [228] WebElements Periodic Table » Aluminium » the essentials. <https://www.webelements.com/aluminium/>.
- [229] R. W. G. Wyckoff. Aluminium. *Crystal Structures*, 1(2):7–83, 1963.
- [230] M. Shatzkes and J. R. Lloyd. A model for conductor failure considering diffusion concurrently with electromigration resulting in a current exponent of 2. *Journal of Applied Physics*, 59(11):3890–3893, 1986.

- [231] C.-K. Hu, R. Rosenberg, and K. Y. Lee. Electromigration path in Cu thin-film lines. *Applied Physics Letters*, 74(20):2945–2947, 1999.
- [232] WebElements Periodic Table » Carbon » thermochemistry and thermodynamics. <https://www.webelements.com/carbon/thermochemistry.html>, 2021.
- [233] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, and P. Moser. Vacancies and carbon impurities in  $\alpha$ - iron: Electron irradiation. *Physical Review B*, 25(2):762–780, 1982.
- [234] J. Wolff, M. Franz, J. E. Kluin, and D. Schmid. Vacancy formation in nickel and  $\alpha$ -nickel-carbon alloy. *Acta Materialia*, 45(11):4759–4764, 1997.
- [235] C. J. Först, J. Slycke, K. J. Van Vliet, and S. Yip. Point Defect Concentrations in Metastable Fe-C Alloys. *Physical Review Letters*, 96(17):175501, 2006.
- [236] F. E. Fujita and A.C. Damas. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron—II electrical resistivity measurements. *Acta Metallurgica*, 12(4):331–339, 1964.
- [237] R. A. Arndt and A. C. Damask. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron—III. Calorimetry. *Acta Metallurgica*, 12(4):341–345, 1964.
- [238] C. Domain, C. S. Becquart, and J. Foct. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe. *Physical Review B*, 69(14):144112, 2004.
- [239] M. Kabir, T. T. Lau, X. Lin, S. Yip, and K. J. Van Vliet. Effects of vacancy-solute clusters on diffusivity in metastable Fe-C alloys. *Physical Review B*, 82(13):134112, 2010.
- [240] R. W. Balluffi. Grain boundary diffusion mechanisms in metals. *Metallurgical Transactions B*, page 27, 1982.
- [241] H. Paul and C. E. Krill. Anomalously linear grain growth in nanocrystalline Fe. *Scripta Materialia*, 65(1):5–8, 2011.
- [242] T. Watanabe, S. Tsunekawa, X. Zhao, and L. Zuo. Grain boundary engineering by magnetic field application. *Scripta Materialia*, 54(6):969–975, 2006.
- [243] H. Gleiter. Theory of grain boundary migration rate. *Acta Metallurgica*, 17(7):853–862, 1969.
- [244] F. Spaepen. A survey of energies in materials science. *Philosophical Magazine*, 85(26-27):2979–2987, 2005.
- [245] J. C. Olivares-Galván, I. Hernández, P. S. Georgilakis, and E. Campero. Calculation of the Magnetic Field Intensity in a Rectangular Conductor Carrying Current in Electromagnetism Introductory Courses. *Proceedings of the COMSOL Conference*, page 6, 2009.
- [246] G. E. R. Schulze. *Metallphysik: Ein Lehrbuch*. Springer-Verlag, 1974.

- [247] K. Honda and S. Kaya. On the Magnetisation of Single Crystals of Iron. *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 15:721, 1926.
- [248] C. Mudivarthi, S. Datta, J. Atulasimha, P. G. Evans, M. J. Dapino, and A. B. Flatau. Anisotropy of constrained magnetostrictive materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(20):3028–3034, 2010.
- [249] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. IEEE/Wiley, Hoboken, N.J, 2nd ed edition, 2009.
- [250] M. I. Molotskii. Theoretical basis for electro- and magnetoplasticity. *Materials Science and Engineering: A*, 287(2):248–258, 2000.
- [251] R. Rosenberg. Inhibition of Electromigration Damage in Thin Films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 9(1):263–270, 1972.
- [252] H.-J. Bunge. *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*. Elsevier, 2013.
- [253] P. M. Anderson, J. P. Hirth, and J. Lothe. *Theory of Dislocations*. Cambridge University Press, 2017.
- [254] J.-M. Zhang, Y. Zhang, K.-W. Xu, and V. Ji. Young’s modulus surface and Poisson’s ratio curve for cubic metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(4):503–510, April 2007.
- [255] J. Weissmüller. Alloy Effects in Nanostructures. *Nanostructured Materials*, 3:261–272, 1993.
- [256] J. Weissmüller. Alloy thermodynamics in nanostructures. *J. Mater. Res.*, 9(1):4, 1994.
- [257] R. Mönig, R. R. Keller, and C. A. Volkert. Thermal fatigue testing of thin metal films. *Review of Scientific Instruments*, 75(11):4997–5004, 2004.
- [258] A. Gangulee and F. M. d’Heurle. Electromigration and Diffusion in Ni-Fe Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 13(S1):625, 1974.
- [259] T. Y. Lee, K. N. Tu, S. M. Kuo, and D. R. Frear. Electromigration of eutectic SnPb solder interconnects for flip chip technology. *Journal of Applied Physics*, 89(6):3189–3194, 2001.
- [260] J. A. Nucci, A. Straub, E. Bischoff, E. Arzt, and C. A. Volkert. Growth of electromigration-induced hillocks in Al interconnects. *Journal of Materials Research*, 17(10):2727–2735, 2002.
- [261] J. Cho and C. V. Thompson. Grain size dependence of electromigration-induced failures in narrow interconnects. *Applied Physics Letters*, 54(25):2577–2579, 1989.
- [262] H. Charalambous, S. K. Jha, K. H. Christian, R. T. Lay, and T. Tsakalakos. Flash Sintering using Controlled Current Ramp. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(10):3689–3693, 2018.

- [263] S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard, and Z. A. Munir. Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: A versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides. *Scripta Materialia*, 50(5):691–696, 2004.
- [264] C. Schmerbauch, J. Gonzalez-Julian, R. Röder, C. Ronning, and O. Guillon. Flash Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide and its Influence on Microstructure and Defect Formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(6):1728–1735, 2014.
- [265] S. Wang. Multiscale modelling of Flash sintering, 2020.
- [266] T. Mishra. Flash sintering of Gadolinium doped ceria – Observation from the first phase and outlook for the second phase, 2020.
- [267] L. G. Wen, C. Adelman, O. V. Pedreira, S. Dutta, M. Popovici, B. Briggs, N. Heylen, K. Vanstreels, C. J. Wilson, S. Van Elshocht, K. Croes, J. Bömmels, and Z. Tókei. Ruthenium metallization for advanced interconnects. In *2016 IEEE International Interconnect Technology Conference / Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*, pages 34–36, 2016.
- [268] S. H. Liu, C. Chen, P. C. Liu, and T. Chou. Tin whisker growth driven by electrical currents. *Journal of Applied Physics*, 95(12):7742–7747, 2004.
- [269] C. Y. Liu, Chih Chen, and K. N. Tu. Electromigration in Sn–Pb solder strips as a function of alloy composition. *Journal of Applied Physics*, 88(10):5703–5709, November 2000.





## D. Danksagung

Wie bei jedem größeren Projekt in der Wissenschaft und auch sonst im Leben wäre diese Doktorarbeit nicht ohne die Unterstützung vieler großartiger Menschen möglich gewesen. Diesen möchte ich auf den folgenden Seiten meinen Dank aussprechen.

Zuerst sind dabei Cynthia Volkert und Reiner Kirchheim zu nennen, die mir bei Problemen, die ihre jeweilige Expertise berührten, immer mit Rat und guten Ideen dirigierend und lenkend zur Seite standen. Dabei wurden auch kreative Auswüchse meinerseits nicht abgetan, obwohl sie gerne einmal von der vorgegebenen Richtung abwichen. Einen besonderen Dank möchte ich dabei an Cynthia Volkert aussprechen, die mir dieses Thema bei einer Zufallsbegegnung im Aufzug anbot. Herrn Kirchheim danke ich explizit für seinen Hinweis auf sekundäre und tertiäre Effekte, ohne den gerade im vergangenen Pandemiejahr die Detailtiefe meiner Arbeit vermutlich ausgeufert wäre.

Helmut Klein danke ich für die nun schon seit meiner Masterarbeit andauernde sehr gute Kooperation, seine Bereitschaft, die freie Position in meinem Thesis Advisory Committees zu besetzen, und für diverse fruchtbare Diskussionen über Texturen und röntgenographische Methoden.

Den Professoren Hofsäss, Seibt und Pundt danke ich dafür, dass sie sich bereit erklärt haben Teil meiner Prüfungskommission zu sein. Von letzterer hatte ich das Vergnügen, auch schon in der Masterarbeit viel lernen zu können.

Für eine gute Arbeitsatmosphäre und stimulierende Diskussionen und Gedanken auf dem ganzen breit gestreuten Feld der Themen, die wir hier behandeln, danke ich den Nanos, unserer Arbeitsgruppe. Ohne die verschiedenen Ideen und Blickwinkel, die besonders häufig in den spontanen Begegnungen an der Kaffeemaschine diskutiert wurden, wäre diese Arbeit langsamer entstanden. Besonderer Dank gilt dabei meinen Bürogenossen Danny Schwarzbach und Nina Oehlsen sowie Niklas Weber, die bevorzugt Opfer meiner lauten Gedankengängen wurden, ihnen zu folgen versuchten und häufig ein erstes Feedback geben konnten. Für Messungen am TEM danke ich Christine Borchers, Danny Schwarzbach und Florian Schönewald. Meinen Bacheloranden Skrollan Detzler, Max Fiedler, Michel Kuhfuß und Henning Wüstefeld danke ich für ihren Beitrag zu meiner Forschung und einen immer wieder neuen Blickwinkel auf das Thema, der einem die noch etwas schwächeren Punkte im Kartenhaus der Argumentation aufzeigt.

Ohne unsere Techniker würde vermutlich keine einzige Arbeit zu Stande kommen, daher kann man ihnen allen gar nicht genug danken. Besonders bedanken möchte ich mich aber bei Tobias Schulz für die Hilfe bei der Konstruktion des Elektromigrationsaufbaus und schnelle Lösungen für kleine technische Probleme. Ihm und Volker Radisch habe ich auch die TEM-Lamellen zu verdanken, die sie am FIB für mich herstellten. Letzterer hält auch das REM am Laufen, ohne Volker wäre diese Arbeit somit zumindest deutlich erschwert worden. Der E-Werkstatt und insbesondere Thomas Pingel, Denny Wagner und Jan Verhoeven schulde ich meinen Dank für schnelle Hilfe bei elektrischen Problemen und Basteleien, Karin Ahlborn für Hilfe bei materiellen Engpässen, beim Aufbauen der Emig-Vakuumanlage und gute Ratschläge zu sehr vielem. Kerstin Born half an vielen Geräten, insbesondere am Vakuumrohröfen und beim Umbau der Kaufmannquelle, vielen Dank dafür. Michael Malchow ist dafür zu danken, dass er die IT am Laufen hält und sich um Corona-konforme Fernlösungen für das Home-Office kümmerte.

Bei unserer Verwaltungsebene, allen voran Christine Kuba, möchte ich mich bedanken, uns allen viel Bürokratie abzunehmen und den Laden am Laufen zu halten.

Für fleißiges Korrekturlesen bedanke ich mich bei Christine Borchers und meinen Eltern. Dem geneigten Leser blieben dank ihnen viele Kommafehler erspart. Ohne die Unterstützung auf moralischer und finanzieller Seite der beiden Letztgenannten, wäre ich nie da gelandet wo ich heute bin. Danke für Alles! Bei moralischer Unterstützung gilt es auch unbedingt Lilly Tüchel zu nennen, die eine Person, wegen der ich morgens (so früh) aufstehe.

Zu guter Letzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit im Zuge der Projekte KI230/41-1, KI230/41-2, VO928/11-1 und VO928/11-2 förderte und entschuldige mich bei allen, die ich nicht genannt habe.

Irgendwo muss man ja mal aufhören!